UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

Yuri Alexandre Aoto

Construção da superfície de energia potencial global para o sistema [H,S,F]

Versão corrigida da Tese conforme Resolução CoPGr 5890

O original se encontra disponível na Secretaria de Pós-Graduação do IQ-USP

São Paulo

Data do Depósito na SPG: 06/09/2013

Yuri Alexandre Aoto

Construção da superfície de energia potencial global para o sistema [H,S,F]

Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Química

ORIENTADOR: Prof. Dr. Fernando Rei Ornellas

São Paulo 2013

Dedico esta Tese a todos os desenvolvedores de softwares livres. Sem o trabalho destes, esta Tese seria muito diferente, talvez nem mesmo possível.

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço aos meus pais, Estela e Renato, pelo apoio e principalmente pelo exemplo durante toda minha vida. Devo à minha mãe a disciplina e força de vontade para sempre seguir em frente, ousando novas oportunidades, e ao meu pai a calma, seriedade e maturidade perante a vida. Agradeço também à minha irmã, Erica, por sua amizade, apoio e companheirismo durante toda minha vida.

Agradeço à minha noiva, Siguara, pelo apoio e pelos momentos juntos durante este doutorado. A companhia constante de uma pessoa tão alegre, compreensiva, com grande caráter e sabedoria tornou estes anos muito leves e prazerosos de serem vividos. Obrigado, Siguara, por compartilhar comigo suas alegrias e meus fardos.

Ao meu orientador, Ornellas, agradeço profundamente a ajuda durante estes anos e a confiança depositada em mim. Além de sempre parar para ouvir e aconselhar, mesmo com suas diversas tarefas e alunos, a liberdade que me deu para estudar e trabalhar em tópicos não relacionados ao meu projeto foi de grande valia. Sempre valorizando mais o aumento de conhecimento do que a simples manufatura de ciência, será sempre um exemplo de orientador e cientista para mim.

Agradeço aos amigos que fiz neste grupo de pesquisa. Cada um, à sua maneira, colaborou para que este período tivesse sido tanto de aprendizado, científico e pessoal, como de diversão: obrigado Willian e Tiago pela recepção alegre durante meu início no grupo; obrigado Willian, Ana e Levi pelo exemplo de vida e de persistência; obrigado Tiago e Débora pelo ambiente descontraído em que vocês deixam o laboratório; obrigado Antonio pelas valorosas discussões científicas; obrigado José e Vitor pelas excelentes conversas filosóficas.

Agradeço aos meus vários amigos, antigos e novos, dentro e fora da universidade, pelas excelentes companhias e exemplos. Em particular, agradeço ao Dantas, ao Papai, à Iris, ao Gerardo e ao Drochss, com os quais compartilhei bons momentos nestes últimos anos.

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo suporte financeiro durante estes anos de doutorado. Agradeço também à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pelo auxílio financeiro ao grupo de pesquisa. Quando a Igreja inventou o pecado, inventou uma ferramenta de controle.

José Saramago, em entrevista à Folha de São Paulo

Talvez neste ponto o leitor espere uma definição de pecado. Isso, no entanto, não oferece dificuldade alguma: pecado é aquilo de que as pessoas que controlam a educação não gostam.

Bertrand Russel, em Por que não sou cristão e outros ensaios a respeito de religião e assuntos afins

Resumo

Aoto, Y. Y. **Construção da superfície de energia potencial global para o sistema** [**H**,**S**,**F**]. 2013. 141p. Tese - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Este projeto tem dois objetivos. Primeiramente estudou-se a aplicabilidade dos *splines* tricúbicos para a construção de superfícies de energia potencial globais. Um dos obstáculos que este método tem de superar é a escolha de um sistema de coordenadas apropriado, que minimize a influência de pontos não físicos. Para isto, propôs-se o uso do sistema de coordenadas de Pekeris, nunca usado para este fim.

Este procedimento foi realizado para três sistemas químicos bem descritos na literatura, $[Cl,H_2]$, [F,H,D] e [H,O,Cl], cujas superfícies de energia potencial e propriedades das reações foram usadas como referência. Com base nestes modelos, aplicamos o método proposto variando-se a quantidade e a disposição dos nós das interpolações, a fim de verificar sua influência na qualidade das superfícies interpoladas.

Os resultados mostram que as superfícies construídas por esto método reproduzem muito bem os cálculos de dinâmica química, tanto por métodos quânticos quanto por métodos clássicos. Para isto, os nós da interpolação devem cobrir as regiões mais importantes da superfície de energia potencial e os valores mais baixos das coordenadas de Pekeris devem ser priorizados.

O segundo objetivo consiste na aplicação deste procedimento na construção da superfície de energia potencial [H,S,F]. Com esta superfície, diversas características deste sistema foram analisadas, tais como geometrias dos pontos estacionários, energias relativas e frequências vibracionais. Os valores obtidos estão de acordo com os dados descritos na literatura.

A superfície construída também foi usada para a realização de cálculos de dinâmica para a reação $F + HS \longrightarrow S + FH$. Observamos a existência de dois tipos de mecanismos, um com a formação de um intermediário de longa duração e outro com a abstração direta do átomo de hidrogênio.

Palavras-chave: Superfície de energia potencial global, cálculos *ab initio*, *splines* tricúbicos, dinâmica química, HSF.

Abstract

Aoto, Y. Y. Construction of the global potential energy surface of the [H,S,F] system. 2013. 141 p. PhD Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

This project has two goals. First, we studied the applicability of the tricubic *splines* to construct global potential energy surfaces. One of the difficulties this approach has to overcome is the choice of an appropriate coordinate system that minimises the influence of non-physical points. For such, we proposed the use of the Pekeris coordinate system, never employed for this purpose.

This procedure was carried out for three well described systems, $[Cl,H_2]$, [F,H,D] and [H,O,Cl], whose potential energy surfaces and reaction properties were taken as references. Based on these models, we applied the proposed method varying the amount and arrangement of the interpolation knots, to verify their influence on the quality of the interpolated surfaces.

The results showed that surfaces constructed by this approach reproduce very well the chemical dynamics calculations, both for the quantum as well as for the classical methods, provided that the interpolation knots cover the most important regions of the potential energy surfaces, and the lower values of the Pekeris coordinates are prioritised.

The second goal was the application of this procedure to the construction of the [H,S,F] potential energy surface. With this surface, several characteristics of this system were analysed, such as the geometry of the stationary points, relative energies and vibrational frequencies. The values obtained are in agreement with the data described in the literature.

The constructed surface was also used for quantum dynamics calculations on the reaction $F + HS \longrightarrow S + FH$. We observed two kinds of mechanisms, one of them with the formation of a long-living intermediate and the other with the direct abstraction of the hydrogen atom.

Keywords: Global potential energy surfaces, *ab initio* calculations, tricubic *splines*, chemical dynamics, HSF.

Lista de Figuras

2.1	Exemplo de um <i>spline</i> cúbico natural	29
2.2	Região que satisfaz a desigualdade triangular	32
4.1	Grades para a SEP $[\mathrm{Cl},\mathrm{H}_2]$	47
4.2	Cl + H ₂ : probabilidade acumulada, $J=0$	49
4.3	Região colinear Cl–H–H da SEP $[{\rm Cl},{\rm H_2}]$	50
4.4	Regiões colineares para a SEP $[{\rm Cl},{\rm H}_2]$ - coordenadas de Pekeris	50
4.5	Superfícies de nível da SEP $[{\rm Cl},{\rm H}_2]$	52
4.6	Superfícies de nível encaixadas da SEP $[{\rm Cl},{\rm H}_2]$	53
4.7	Cl + H ₂ : probabilidade acumulada, $J \leq 3$	56
4.8	$Cl + H_2, E_c = 4,25$ kcal mol ⁻¹ : distribuição rotacional	58
4.9	$Cl + H_2, E_c = 5,85 \text{ kcal mol}^{-1}$: distribuição rotacional	59
4.10	Canais da SEP nas coordenadas de Pekeris	60
4.11	$\rm Cl+H_2:$ probabilidade acumulada, versão "canais" 	61
4.12	${\rm Cl}+{\rm H}_2, E_c=4,25$ kcal ${\rm mol}^{-1}:$ distribuição rotacional, versão "canais"	62
4.13	${\rm Cl}+{\rm H}_2, E_c=5,85$ kcal ${\rm mol}^{-1}:$ distribuição rotacional, versão "canais"	63
4.14	Grades para a SEP $[F,H_2]$ \hdots	65
4.15	F + HD: probabilidades acumuladas	67
4.16	Superfícies de nível da SEP $[{\rm F},{\rm H}_2]$	68
4.17	F + HD: trajetórias	70
4.18	$F + HD:$ função de opacidade $\hfill \ldots \hfill \hfill \ldots \hfill \ldots \hfill \hfill \ldots \hfill \$	72
4.19	Grades para a SEP $[H,O,Cl]$	73
4.20	Superfícies de nível da SEP [H,O,Cl]	74
4.21	$O(^{1}D) + HCl:$ probabilidade acumulada	76
4.22	$O(^{1}D) + HCl(v = 0, j = 0)$: probabilidade de reação	77
4.23	Região colinear F–H–S da SEP [H,S,F] $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	81
4.24	Cruzamento Σ^+ e Π da SEP [H,S,F]	82
4.25	Superfícies de nível da SEP $[{\rm H},{\rm S},{\rm F}]$	88
4.26	Perfil energético da SEP $[\mathrm{H,S,F}]$	89
4.27	Testes de convergência para a reação ${\rm F}+{\rm HS}\longrightarrow {\rm H}+{\rm SF}$	91

4.28	Testes de convergência para a reação F + HS \longrightarrow S + FH $\hfill 92$
4.29	${\rm F}+{\rm HS}:$ probabilidade acumulada
4.30	${\rm F}+{\rm HS}\longrightarrow {\rm S}+{\rm FH}:$ seção de choque $\hfill \ldots \hfill hfill hfill \ldots \hfill hfill \ldots \hfill \ldots \hfill \ldots \hfill \ldots \hfill \ldots \$
4.31	F + HS: função de opacidade \hdots
4.32	$F + HS \longrightarrow S + FH$: trajetórias
A.1	Paralelepípedos para <i>spline</i> s tricúbicos
B.1	$\mathcal{O}(^{1}\mathcal{D}) + \mathcal{HCl}(v=0,j=1)$: probabilidade de reação
B.2	$\mathcal{O}(^{1}\mathcal{D}) + \mathcal{HCl}(v=0,j=2)$: probabilidade de reação
B.3	$\mathcal{O}(^{1}\mathcal{D}) + \mathcal{HCl}(v=0,j=3)$: probabilidade de reação
B.4	$\mathcal{O}(^{1}\mathcal{D}) + \mathcal{HCl}(v=0,j=4)$: probabilidade de reação
B.5	${\rm O}(^{1}{\rm D})+{\rm HCl}(v=0,j=5):$ probabilidade de reação
B.6	$O(^{1}D) + HCl(v = 0, j = 6)$: probabilidade de reação
C.1	Testes de convergência para a reação H + SF \longrightarrow S + FH \ldots
C.2	Testes de convergência para a reação ${\rm H}+{\rm SF}\longrightarrow{\rm F}+{\rm HS}$
С.3	Testes de convergência para a reação S + FH \longrightarrow F + HS $\ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ $
С.4	Testes de convergência para a reação S + FH \longrightarrow H + SF $\ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ $

Lista de Tabelas

4.1	Grades para a SEP $[Cl,H_2]$	46
4.2	Grades para a SEP $[{\rm F},{\rm H}_2]$	65
4.3	Grades para a SEP $[H,O,Cl]$	73
4.4	Pontos críticos da SEP [H,O,Cl]	75
4.5	Estados eletrônicos do sistema $[\mathrm{H},\mathrm{S},\mathrm{F}]$ $\hfill \ldots$ $\hfill \ldots$ $\hfill \ldots$	80
4.6	Canais de dissociação do sistema $[\mathrm{H,S,F}]$ \hdots	80
4.7	Pontos críticos do sistema $[{\rm H},{\rm S},{\rm F}]$	85
4.8	Energia dos pontos críticos da SEP $[\mathrm{H},\mathrm{S},\mathrm{F}]$ interpolada $\ \ldots\ \ldots\ \ldots\ \ldots$	86
4.9	Coordenada dos pontos críticos da SEP $[\mathrm{H},\mathrm{S},\mathrm{F}]$ interpolada	87
4.10	Níveis vibracionais da espécie HSF	90
4.11	Tamanho da base e tempo de cálculo para dinâmica quântica	93

Sumário

1	Introdução e objetivos			13	
2	Fundamentos teóricos				
	2.1	Cálcul	los ab initio	18	
		2.1.1	O método Hartree-Fock e a correlação eletrônica	20	
		2.1.2	Interação de configurações multirreferencial	22	
		2.1.3	A correção de Davidson	26	
	2.2	Interp	olação por <i>spline</i> s	28	
		2.2.1	Splines cúbicos naturais	28	
		2.2.2	Splines tricúbicos	29	
	2.3	Coord	enadas de Pekeris	31	
	2.4	Trajet	órias clássicas	33	
	2.5	Dinân	nica quântica	36	
3	Metodologia				
	3.1	A imp	lementação do <i>spline</i> tricúbico	39	
	3.2	Cálcul	los de dinâmica	40	
	3.3	Valida	ção do método de <i>spline</i> s tricúbicos	42	
	3.4	Cálcul	los <i>ab initio</i> do sistema $[H,S,F]$	43	
	3.5	Cálcul	os vibracionais	44	
4	Resultados e Discussão 4				
	4.1	Anális	e das grades para <i>spline</i> s tricúbicos	45	
		4.1.1	A reação Cl + H ₂ \longrightarrow HCl + H	45	
		4.1.2	A reação F + HD \longrightarrow HF + D(DF + H)	64	
		4.1.3	A reação ${\rm O}(^1{\rm D}) + {\rm HCl} \longrightarrow {\rm H} + {\rm OCl}({\rm Cl} + {\rm HO})$	73	
		4.1.4	Um breve resumo e algumas conclusões	78	
	4.2	A sup	erfície de energia potencial [H,S,F]	79	
		4.2.1	Propriedades do sistema HSF e determinação da grade	79	
		4.2.2	Propriedades da superfície de energia potencial	84	

	4.2.3	Determinação dos parâmetros dos cálculos de dinâmica quântica	90
	4.2.4	Algumas propriedades da dinâmica da reação F + HS \hdots	93
5	Conclusõe	s	101
\mathbf{A}	pêndices		103
A	Proprieda	des do <i>spline</i> tricúbico	105
в	Gráficos p	para a reação $O(^{1}D) + HCl$	115
С	Parâmetro	os da dinâmica para a SEP [H,S,F]	123
R	eferências I	Bibliográficas	129
Sί	ímula curri	cular	139

Capítulo 1

Introdução e objetivos

O estudo da superfície de energia potencial (SEP) de um sistema molecular está na base da cinética química, já que todos os modelos cinéticos estão relacionados com suas propriedades, desde os mais simples, que consideram apenas a altura da barreira energética que deve ser transposta pelos reagentes, aos mais completos, nos quais as propriedades cinéticas são obtidas por cálculos detalhados de colisões mediadas por estas superfícies. Para estes últimos, mais realistas, a construção de SEPs globais é um dos primeiros e mais altos degraus na ponte que associa os eventos em escalas moleculares com as observações macroscópicas.

Diversas técnicas para a construção de SEPs foram desenvolvidas ao longo das últimas décadas [1–6]. Um destes procedimentos é o emprego de *splines* cúbicos sobre nós obtidos por cálculos *ab initio*. Este foi empregado principalmente por McLaughlin e Thompson [7], Sathyamurthy e Raff [8–11] e Chapman [12], na década de 70, mas a técnica não se desenvolveu muito, provavelmente devido aos trabalhos de Gray e Wright, que destacaram alguns de seus problemas fundamentais [13,14]. Entre os problemas apontados, o sistema de coordenadas apresenta importância central.

Para o cálculo de *splines* cúbicos em mais de uma dimensão, é necessário que os nós da interpolação estejam distribuídos em uma região retangular, e isto entra em conflito com a maioria dos sistemas de coordenadas usualmente empregados na descrição de sistemas moleculares. Para sistemas de três átomos, o sistema de coordenadas composto pelas três distâncias internucleares (R_{AB} , $R_{BC} \in R_{CA}$) possui pontos que não têm significado físico, já que as três distâncias devem satisfazer a desigualdade triangular ($R_{AB} \leq R_{BC} + R_{CA}$). Gray e Wright, entre outros, chamam a atenção para este inconveniente [13] e qualquer construção de SEPs por *splines* em três dimensões deve lidar de alguma maneira com pontos não físicos, cujas energias não podem ser obtidas de cálculos *ab initio*. Nenhuma estratégia para solucionar este problema diretamente é encontrada na literatura e, geralmente, ele é evitado considerando-se sistemas de coordenadas que não tratam os três átomos simetricamente, como o sistema composto por duas distâncias e um ângulo.

Um sistema de coordenadas muito atraente para este propósito é o sistema de coordenadas de *Pekeris*, ou sistema de coordenadas *perimétricas*. Estas coordenadas foram introduzidas por Coolidge e James [15] e usadas por Pekeris [16] no estudo do átomo de Hélio. Em 1987, Varandas sugeriu este sistema de coordenadas como uma potencial solução para o problema das coordenadas para construção de SEPs por *splines* [17], mas, até onde sabemos, isto nunca foi testado.

Outro problema está relacionado com a quantidade de nós usados na interpolação. Para que a representação da SEP seja precisa, a quantidade de pontos costuma ser bem maior que nos métodos mais empregados, baseados na otimização de parâmetros para diminuir o erro de formas funcionais em relação aos pontos *ab initio*. Porém, a disponibilidade computacional da década de 70 não pode ser comparada com os avanços tecnológicos em *hardware* do século XXI, e o conceito de uma "quantidade inviável de cálculos" certamente se alterou.

Assim, temos como primeiro objetivo nesta tese avaliar a aplicabilidade da construção de superfícies de energia potencial globais por *splines* nas coordenadas de Pekeris. Vamos explorar as vantagens e limitações deste procedimento, aplicando-o na construção de algumas SEPs bem estudadas na literatura e comparando os resultados de cálculos de dinâmica.

Com as informações obtidas deste processo de validação, aplicaremos este método à construção da superfície de energia potencial [H,S,F], nosso segundo objetivo. A espécie HSF é mínimo global desta superfície de energia potencial e poucos estudos experimentais visando sua caracterização foram conduzidos. O primeiro deles, conduzido por Machara e Ault [18], foi realizado por isolamento em matriz de reações de F_2 com sulfetos de alquila. Neste experimento, uma das bandas no infravermelho, em 453 cm⁻¹, foi incorretamente atribuída à frequência de vibração de dobramento angular do HSF, cujo valor foi calculado como 994 cm⁻¹ por Crawford e colaboradores [19]. Espectros no infravermelho de complexos HSF-HF, obtidos pela reação $H_2S + F_2$, foram obtidos por Andrews e colaboradores [20], que corroboraram as atribuições das bandas obtidas por cálculos *ab initio*.

Além da caracterização de Crawford e colaboradores, empregando as metodologias interação de configurações e *coupled-cluster*, a espécie HSF foi usada em um estudo comparativo do funcional de Hamprecht-Cohen-Tozer-Handy (HCTH) para cálculos usando a teoria do funcional da densidade [21]. Além deste mínimo global, a existência de um mínimo local de estrutura HFS foi proposta por Babinec e Leszczynski [22], baseando-se em cálculos *ab initio* e espectros no infravermelho.

A superfície de energia potencial [H,S,F] também possui importância para a química

ambiental, acoplando os ciclos atmosféricos do enxofre e do flúor. Algumas situações extraordinárias podem acarretar na liberação de quantidades imensas de compostos de enxofre na atmosfera, tais como o aumento das emissões antropogênicas decorrentes da queima de combustíveis fósseis e após intensas erupções vulcânicas, que emitem, principalmente, espécies oxidadas de enxofre, predominantemente SO_2 . Já as espécies reduzidas de enxofre, tais como H_2S , $(CH_3)_2S$ e $(CH_3)_2S_2$, são liberadas na atmosfera principalmente por fontes naturais [23,24].

A motivação principal no estudo de compostos halogenados de enxofre reside no fato da potencialidade de tais espécies fornecerem uma rota alternativa para os ciclos de destruição do ozônio estratosférico, nos quais a atuação das espécies análogas HOCl e HOBr é fundamental [23, 24]. Além da caracterização de estados estacionários [25–29], isto é, da descrição dos parâmetros geométricos, das freqüências vibracionais e da estabilidade relativa dos isômeros, a cinética de algumas reações entre compostos de enxofre e halogênios também foram estudadas teoricamente, como as reações HS + Cl, HS + Cl₂ e $H_2S + Cl$ [30–32].

Capítulo 2

Fundamentos teóricos

Ao considerarmos a construção de superfícies de energia potencial e seu uso em cálculos vibracionais ou de dinâmica, estamos automaticamente supondo a aproximação de Born-Oppenheimer¹. Nesta, consideramos a função de onda total do sistema como o produto de uma função de onda eletrônica, que depende explicitamente das coordenadas dos elétrons e parametricamente das coordenadas dos núcleos, e uma função de onda nuclear. Esta separação é justificada pela grande diferença entre as massas dos núcleos e dos elétrons, fazendo com que estes se adaptem de maneira praticamente instantânea ao movimento dos núcleos.

A separação do complexo sistema molecular nestes dois casos possibilitou o desenvolvimento de diversas abordagens no estudo teórico de sistemas químicos, com diferentes níveis de aproximação. Uma breve descrição da teoria do estudo do movimento nuclear realizado neste projeto será abordada nas Seções 2.4 e 2.5. Este movimento ocorre sujeito à energia potencial de repulsão nuclear (simples repulsão Coulombiana) e de energia eletrônica. A energia eletrônica, por sua vez, é calculada fixando-se as posições dos núcleos e resolvendo-se a equação de Schrödinger eletrônica. A metodologia de estrutura eletrônica usada neste trabalho é descrita na Seção 2.1.

Como a energia eletrônica é obtida fixando-se os núcleos, o que obtemos dos cálculos de estrutura eletrônica são grandes tabelas com valores da energia em função do arranjo espacial dos núcleos atômicos. Este tipo de dado, cru, não basta para a realização dos cálculos do movimento nuclear, como a determinação precisa de níveis vibracionais ou a dinâmica de reações químicas, já que não conhecemos de antemão para quais conformações dos átomos a energia será necessária². Precisamos determinar uma função matemática

 $^{{}^{1}}$ É possível, na realidade, construir SEPs considerando termos matemáticos desprezados na aproximação denominada Born-Oppenheimer, como a construção realizada em [33]. Não entraremos em detalhe desta aproximação, mas seu fundamento matemático e modelos alternativos podem ser encontrados em [34,35].

 $^{^{2}}$ Uma alternativa é se realizar cálculos de estrutura eletrônica on the fly: para cada configuração

que "ligue os pontos", isto é, que, baseando-se nos pontos calculados, nos forneça a energia eletrônica para *qualquer* arranjo nuclear. À determinação desta função matemática damos o nome de *construção da superfície de energia potencial global*. Existem diversas abordagens para esta construção e os fundamentos da empregada nesta tese são descritos nas Seções 2.2 e 2.3.

2.1 Cálculos ab initio

A construção da superfície de energia potencial global requer uma metodologia teórica capaz de descrever a energia eletrônica com grande precisão e de maneira uniforme para várias conformações nucleares. Não vale a pena tentar construir uma SEP global, que pode ser usada em cálculos detalhados de dinâmica química, com uma metodologia que fique aquém da precisão que este tipo de cálculo envolve. Nesta seção abordaremos os fundamentos teóricos da metodologia *ab initio* dos cálculos de estrutura eletrônica usados na construção da SEP. Discutiremos também as vantagens e limitações teóricas deste tipo de cálculo, que devem servir de justificativa para seu emprego neste trabalho.

Os cálculos de estrutura eletrônica se baseiam em dois postulados básicos da mecânica quântica. O primeiro é que as possíveis energias do sistema são os autovalores do operador hamiltoniano correspondente. Este operador para o sistema N elétrons se movendo sob a ação da energia potencial de repulsão eletrônica e atração Coulombiana pelos M núcleos fixos é dado, em unidades atômicas, por:

$$\mathcal{H} = -\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2} \nabla_{i}^{2} + \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{i-1} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^{N} \sum_{\alpha=1}^{M} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \sum_{\alpha=1}^{M} \sum_{\beta=1}^{\alpha-1} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{r_{\alpha\beta}}$$
(2.1)

Nesta equação, o primeiro termo corresponde à soma das energias cinéticas dos N elétrons, o segundo corresponde à repulsão Coulombiana entre todos os pares de elétrons e o terceiro corresponde à atração Coulombiana entre todos os pares elétron-núcleo. O último termo corresponde à repulsão entre os núcleos e é constante, já que estes estão fixos.

O segundo postulado diz que a função de onda de um sistema de vários elétrons deve ser antissimétrica com relação à permutação destes elétrons, isto é, se $i \neq j$:

$$\Psi(\mathbf{x}_1,\ldots,\mathbf{x}_i,\ldots,\mathbf{x}_j,\ldots,\mathbf{x}_N) = -\Psi(\mathbf{x}_1,\ldots,\mathbf{x}_j,\ldots,\mathbf{x}_i,\ldots,\mathbf{x}_N)$$
(2.2)

na qual \mathbf{x}_i corresponde ao conjunto de variáveis do elétron *i*, usualmente as suas coordenadas espaciais e a variável de *spin*. Assim, os cálculos de estrutura eletrônica visam

nuclear para a qual a energia eletrônica é necessária, realiza-se um cálculo de estrutura eletrônica. Este tipo de cálculo, no entanto, é computacionalmente inviável nos dias de hoje, se empregados os mais rigorosos métodos de estrutura eletrônica.

determinar autofunções do operador dado na Equação 2.1 (geralmente as associadas aos autovalores mais baixos) que satisfaçam a Equação 2.2. Para que a implementação de algoritmos eficientes seja possível, é necessária uma abordagem prática para a construção da função Ψ . Uma das propostas mais simples e bem sucedida é usar funções de apenas um elétron como "tijolos" para sua construção. Uma função das coordenadas espaciais de um elétron é denominada um *orbital*.

A construção de funções que sejam também funções da variável de *spin* é realizada tomando-se o produto tensorial do orbital com uma função apenas da coordenada de *spin*, que pode assumir os valores α ou β , correspondendo aos autovetores do operador S_z com autovalores $\frac{\hbar}{2} e - \frac{\hbar}{2}$, respectivamente. Este produto é chamado de *spin-orbital*.

Dado um conjunto ortogonal de $2K \ge N$ spin-orbitais³, $\{\phi_i\}_{1 \le i \le 2K}$, podemos construir uma função de onda que satisfaz a equação 2.2 considerando um subconjunto de N destes orbitais, $\{\phi_{i_j}\}_{1 \le j \le N}$, da seguinte forma:

$$\Psi_{i}(\mathbf{x}_{1},\ldots,\mathbf{x}_{N}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_{i_{1}}(\mathbf{x}_{1}) & \ldots & \phi_{i_{1}}(\mathbf{x}_{N}) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_{i_{N}}(\mathbf{x}_{1}) & \ldots & \phi_{i_{N}}(\mathbf{x}_{N}) \end{vmatrix}$$
(2.3)

Este tipo de função é chamada determinante de Slater e a constante multiplicativa garante a normalização da função Ψ_i . Desta maneira podem ser construídos $\binom{2K}{N} = \frac{(2K)!}{N!(2K-N)!}$ determinantes deste tipo. O conjunto de todos estes determinantes é uma base para o espaço das funções antissimétricas de N variáveis geradas pelo conjunto $\{\phi_i\}_{1\leq i\leq 2K}$, isto é, qualquer função de N elétrons que pode ser construída como soma e produto das funções ϕ_i pode ser escrita como combinação linear destes determinantes. A solução exata do problema, dentro do espaço formado por estes determinantes, é denominada interação de configurações completa (full-CI) e pode ser obtida diagonalizando-se a matriz formada pelos elementos $\langle \Psi_i | \mathcal{H} | \Psi_j \rangle$. Esta é a melhor solução possível dentro do conjunto dos spinorbitais $\{\phi_i\}_{1\leq i\leq 2K}$. Os autovalores obtidos correspondem a estimativas (cotas superiores) das energias dos vários estados eletrônicos e os autovetores aos coeficientes da função de onda expressa nesta base.

Este procedimento, no entanto, é extremamente caro e só é viável para sistemas com poucos elétrons. O objetivo dos diversos métodos de estrutura eletrônica consiste em fornecer aproximações para esta solução exata. Nesta seção vamos abordar o método *interação de configurações multirreferencial com excitações simples e duplas internamente contraídas* (icMRCISD), a metodologia escolhida para este projeto. Para indicar a mo-

³A ortogonalidade de *spin*-orbitais associados a diferentes funções de *spin* é garantida por serem autovetores do operador S_z associados a diferentes autovalores. Apesar de não ser fundamental, a ortogonalidade dos orbitais, a parte espacial, geralmente é usada, já que simplifica as expressões e a implementação dos métodos.

tivação desta abordagem, descreveremos, sucintamente, outras metodologias menos rigorosas, ressaltando suas limitações, para deixar clara a necessidade da abordagem usada.

2.1.1 O método Hartree-Fock e a correlação eletrônica

Um dos métodos mais simples e mais empregados na química quântica consiste em considerar a função de onda como um único determinante de Slater. O critério para se escolher qual o conjunto de orbitais que fará parte deste determinante é baseado no teorema variacional [36,37]: escolhe-se o conjunto de orbitais cujo determinante forneça o menor valor médio do hamiltoniano, $\langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle$. Esta escolha não é realizada apenas entre os *spin*orbitais fixos do conjunto $\{\phi_i\}_{1 \leq i \leq 2K}$, mas entre todas as possíveis combinações lineares que mantenham a ortogonalidade do conjunto e não misture *spin*-orbitais que possuam a parte de *spin* distinta. Este é denominado método *Hartree-Fock*.

É intuitivo que conjuntos de orbitais que possuam mais semelhança com o formato da molécula e com a localização das ligações químicas fornecerão melhores resultados, fazendo com que estes orbitais variem muito de molécula para molécula. Para que o procedimento seja simples de ser generalizado para qualquer geometria nuclear, a parte espacial dos orbitais ϕ_i é construída como combinação linear de funções preestabelecidas centradas nos núcleos atômicos, χ_j . Estas são conhecidas como funções de base. Diversos destes conjuntos para vários átomos são descritos na literatura e muitos estão disponíveis nos pacotes de cálculos de estrutura eletrônica.

Assim, o cálculo de estrutura eletrônica começa com a definição do arranjo nuclear e de um conjunto de funções de base $\{\chi_i\}_{1 \le i \le K}$. Diferentes combinações lineares destas funções, associadas às funções de *spin*, geram diferentes conjuntos de *spin*-orbitais moleculares $\{\phi_i\}_{1 \le i \le 2K}$, a partir dos quais determinantes de Slater são construídos. Este processo de construção dos orbitais moleculares é realizado por meio de algoritmos iterativos que visam minimizar a energia do determinante de Slater.

A grande deficiência deste procedimento é que ele não leva em consideração a correlação entre os movimentos dos elétrons. Neste modelo, cada elétron interage com um potencial efetivo médio gerado pelos outros N - 1 elétrons. Métodos pós-Hartree-Fock visam recuperar esta correlação eletrônica considerando funções de onda em níveis intermediários entre as funções Hartree-Fock (um determinante) e *full*-CI (todos os determinantes). No estudo e aplicação destes métodos, é usual descrever os vários determinantes pela maneira que estes diferem do determinante de Slater que minimiza a energia, o determinante Hartree-Fock, $|\Psi_{HF}\rangle$. $|\Psi_{ab}^{ij}\rangle$, por exemplo, consiste no determinante cuja diferença em relação ao determinante $|\Psi_{HF}\rangle$ é a substituição do *spin*-orbital ϕ_a pelo *spin*-orbital ϕ_i e do *spin*-orbital ϕ_b pelo *spin*-orbital ϕ_j . Assim, a função de onda *full*-CI, exata

dentro do espaço gerado pelas funções de base, pode ser escrita como:

$$\Psi = |\Psi_{HF}\rangle + \sum_{a=1}^{N} \sum_{i=N+1}^{2K} c_a^i |\Psi_a^i\rangle + \sum_{a,b=1}^{N} \sum_{i,j=N+1}^{2K} c_{ab}^{ij} |\Psi_{ab}^{ij}\rangle + \dots$$
(2.4)

Como os orbitais moleculares considerados nesta expansão foram obtidos a fim de otimizar o determinante $|\Psi_{HF}\rangle$, é razoável esperar que a contribuição dos determinantes excitados diminua a medida que o nível de excitação aumente. Esta equação sugere a seguinte interpretação da função de onda e de seus termos: "grosso modo", a função de onda é descrita pelo determinante Hartree-Fock, para o qual a interação entre os elétrons é considerada de maneira média. O papel dos determinantes excitados, por outro lado, consiste na descrição da correlação entre os elétrons, proveniente de sua interação instantânea. Este tipo de correlação é denominado *correlação dinâmica*.

A Equação 2.4 também sugere um método natural para se aproximar a função de onda full-CI: ao invés de considerar todos os determinantes, escolhemos níveis de excitação dos determinantes que compõe a função de onda. O método de interação de configurações com excitações simples e duplas (CISD), por exemplo, consiste em se determinar os coeficientes $c_a^i e c_{ab}^{ij}$ que minimizam o valor médio do hamiltoniano pela função

$$\Psi_{CISD} = |\Psi_{HF}\rangle + \sum_{a,i} c_a^i |\Psi_a^i\rangle + \sum_{a,i} \sum_{b,j} c_{ab}^{ij} |\Psi_{ab}^{ij}\rangle$$
(2.5)

Nesta equação, adotamos a convenção de que os índices a, b, c, etc. percorrem os spinorbitais presentes no determinante Hartree-Fock, denominados spin-orbitais ocupados, e os índices i, j, k, etc. percorrem os spin-orbitais que não estão presentes no determinante Hartree-Fock, denominados spin-orbitais externos. Da mesma maneira podemos conceber métodos como CID e CISDTQ, nos quais foram considerados apenas os determinantes duplamente excitados e todas as excitações até excitações quádruplas, respectivamente.

Porém, para muitos sistemas químicos, não é verdade que a função de onda exata pode ser razoavelmente bem descrita por apenas um determinante. Isso ocorre, principalmente, quando o sistema possui configurações degeneradas ou quase degeneradas, que possuem peso muito semelhante na função de onda exata do sistema. A dissociação de moléculas é um típico caso onde isto ocorre, já que a separação entre fragmentos faz com que configurações que antes possuíam caráter de ligante e antiligante das ligações quebradas passem a ter energias muito próximas. A este tipo de efeito, também relacionado com a correlação entre os elétrons não embutida no cálculo Hartree-Fock, damos o nome de *correlação estática*.

A descrição da superfície de energia potencial global requer, é claro, que processos de quebra de ligação sejam bem descritos e o método do campo autoconsistente multiconfiguracional (MCSCF) possui o objetivo de sanar o problema da falta de correlação estática. Neste, a função de onda é dada como uma combinação linear de determinantes de Slater,

$$\Psi_{MCSCF} = \sum_{R} a^{i} \Psi_{i} \tag{2.6}$$

e tanto os coeficientes a^i desta combinação quanto os orbitais moleculares ϕ_j , que compõem os determinantes Ψ_i , são otimizados a fim de minimizar o valor médio do hamiltoniano. Se os determinantes forem escolhidos adequadamente, a função de onda obtida é capaz de descrever o sistema químico de maneira qualitativamente correta.

Existem diversas variantes do cálculo MCSCF, dependendo da maneira que os determinantes que compõem a função Ψ_{MCSCF} são escolhidos. Uma das mais empregadas é a do campo autoconsistente com espaço ativo completo (CASSCF). Neste tipo de cálculo, as funções Ψ_i são escolhidas da seguinte maneira. O conjunto dos orbitais é dividido em três conjuntos disjuntos: orbitais do caroço, orbitais ativos e orbitais externos. Os determinantes escolhidos serão todos aqueles cujos orbitais do caroço estão completamente ocupados e não há nenhum elétron em orbitais externos, sendo permitidas todas as excitações dos elétrons dentro dos orbitais ativos.

Para a descrição precisa de um sistema químico, no entanto, necessitamos incorporar também correlação dinâmica à função de onda. Para isto é importante a inclusão de diversos determinantes obtidos por excitações aos vários orbitais externos. Incluí-los no método MCSCF não é eficiente, já que a otimização de coeficientes e orbitais é viável apenas para expansões com poucas configurações⁴. A experiência mostra, no entanto, que para a inclusão da correlação dinâmica a forma dos orbitais externos não é muito importante e sua otimização não é necessária.

2.1.2 Interação de configurações multirreferencial

Para incluir correlação dinâmica a um cálculo MCSCF, podemos generalizar o método CISD, cuja função de onda é dada pela equação 2.5, de modo que a função de referência, sobre a qual as excitações serão realizadas, seja do tipo MCSCF. Este tipo de cálculo é chamado de *interação de configurações multirreferencial com excitações simples e duplas* (MRCISD). Exploraremos agora alguns detalhes desta metodologia, dando ênfase à versão internamente contraída, desenvolvida por Werner e Knowles e empregada neste projeto.

Primeiramente, lembremos que os operadores de *spin*, $S^2 \in S_z$, comutam entre si e com o operador Hamiltoniano, \mathcal{H} . Desta maneira, as autofunções de \mathcal{H} podem ser tomadas como autofunções destes dois operadores. Se o conjunto de *spin*-orbitais puder ser dividido como $\{\phi_i\}_{1\leq i\leq 2K} = \{\phi'_j\alpha\}_{1\leq j\leq K} \cup \{\phi'_j\beta\}_{1\leq j\leq K}$, isto é, se a parte espacial dos orbitais α e β forem iguais, os determinantes de Slater são automaticamente autofunções de S_z ,

⁴Entendemos por "poucas configurações" algumas centenas de configurações.

com autovalor $\frac{M\hbar}{2}$, sendo M a diferença entre o número de *spin*-orbitais α e *spin*-orbitais β no determinante. *Spin*-orbitais com esta propriedade são denominados *spin-orbitais restritos*.

Determinantes de Slater não são, de forma geral, autofunções de S^2 e uma combinação arbitrária de determinantes também não será. Um determinante de Slater está associado a uma única ocupação dos *spin*-orbitais mas, ao tomarmos *spin*-orbitais restritos, diversos determinantes podem estar associados a uma determinada ocupação dos orbitais. Uma determinada ocupação dos orbitais é denominada uma *configuração*. Se o operador S^2 for diagonalizado no espaço formado pelos determinantes associados a uma mesma configuração, obtemos combinações lineares de determinantes de Slater que são autofunções deste operador. Estas funções são denominadas *funções de configuração de estado*. Para que a função de onda total tenha o *spin* correto, usamos expansões em funções de configuração de estado com o *spin* de interesse⁵. No que segue, usaremos o termo "configuração" para nos referirmos às funções de configuração de estado.

Consideremos um conjunto de K orbitais (espaciais) ortogonais, $\{\phi_i\}_{1 \le i \le K}$, e uma função de onda multiconfiguracional de referência,

$$\Psi_0 = \sum_R a^R \Psi_R \tag{2.7}$$

para a qual os orbitais ϕ_i foram otimizados em um cálculo MCSCF restrito, baseado em funções de configuração de estados. Dividimos estes orbitais em três grupos: orbitais do *caroço*, aqueles que estão duplamente ocupados em todas as configurações e não serão correlacionados, orbitais da *valência*, que estão ocupados em pelo menos uma das configurações Ψ_R da referência e serão correlacionados na função de onda final, e orbitais *externos*, que não estão ocupados em nenhuma das configurações Ψ_R da referência. Os índices *i*, *j*, *k*, etc. serão usados para orbitais da valência e os índices *a*, *b*, *c*, etc. serão usados para orbitais externos. Denominamos orbitais *internos* os orbitais do caroço ou da valência, isto é, qualquer orbital ocupado em alguma das configurações da referência.

Uma função de onda MRCISD pode ser escrita então como:

$$\Psi_{MRCISD} = \sum_{I} c^{I} \Psi_{I} + \sum_{S} \sum_{a} c^{S}_{a} \Psi^{a}_{S} + \sum_{P} \sum_{ab} c^{P}_{ab} \Psi^{ab}_{P}$$
(2.8)

⁵Funções de configuração de estado também podem ser construídas de modo a respeitar as operações de simetria da geometria nuclear. Esta geralmente é realizada transformando os orbitais de modo que estes pertençam às representações irredutíveis do grupo de ponto da molécula. O método mais empregado para a construção das funções de configuração de estado que são autofunções de *spin* é o acoplamento genealógico [37]. Enfatizamos ainda que as implementações dos métodos CISD e MCSCF, Equações 2.5 e 2.6, bem como do método Hartree-Fock, podem ser realizadas considerando funções de configuração de estado ao invés de determinantes.

Os índices $I, S \in P$ indicam ocupações dos orbitais internos com $N, N-1 \in N-2$ elétrons. Assim, Ψ_I indica uma configuração na qual apenas orbitais internos, descritos pelo índice I, estão ocupados. Ψ_S^a indica uma configuração na qual os orbitais ocupados são os internos descritos pelo índice S mais o orbital externo a, e consiste em uma excitação simples ou uma excitação dupla semi-interna. Ψ_P^{ab} indica uma configuração na qual os orbitais ocupados são os internos descritos pelo índice P mais os orbitais externos $a \in b$, e consiste em uma excitação externa dupla. De forma geral, os índices $a \in b$ percorrem todos orbitais externos e os índices $I, S \in P$ percorrem todas as possíveis situações de ocupação dos orbitais internos nas quais os orbitais do caroço permaneçam duplamente ocupados.

As excitações externas duplas, por exemplo, são obtidas com a atuação de operadores de excitação de dois elétrons em cada configuração da referência:

$$\Psi_P^{ab} = \frac{1}{2} (\hat{E}_{ai,bj} \pm \hat{E}_{bi,aj}) \Psi_R$$
(2.9)

O operador $\hat{E}_{ai,bj}$ provoca uma excitação de um elétron do orbital *i* ao orbital *a* e uma excitação de um elétron do orbital *j* ao orbital *b*. Sendo $a_r^{\rho} \in a_r^{\rho\dagger}$ os operadores de aniquilação e criação do *spin*-orbital $\phi_r \rho$, respectivamente, este operador é dado por:

$$\hat{E}_{ai,bj} = \sum_{\rho=\alpha,\beta} \sum_{\sigma=\alpha,\beta} a_b^{\rho\dagger} a_a^{\sigma\dagger} a_i^{\sigma} a_j^{\rho}$$
(2.10)

com expressão análoga para $\hat{E}_{bi,aj}$. O índice P indica o estado interno de N-2 elétrons cuja configuração é igual à R, mas sem os elétrons em $i \in j$. As combinações lineares consideradas garantem que Ψ_P^{ab} é autofunção de *spin* sempre que Ψ_R o for.

Pode-se ver pela Equação 2.9 que o número de estados com N - 2 elétrons nos orbitais internos é diretamente dependente do número de funções na referência, o que torna o cálculo MRCISD altamente custoso, principalmente para espécies com forte correlação estática, que precisam de funções de referência com diversas configurações para sua correta descrição. Com o objetivo de se reduzir esta dependência, o método *interação de configurações multirreferencial com excitações simples e duplas internamente contraídas* (icMRCISD) propõe que as configurações com dois elétrons nos orbitais externos sejam obtidas atuando-se os operadores de excitação na função de referência inteira:

$$\Psi_{ij\pm}^{ab} = \frac{1}{2} (\hat{E}_{ai,bj} \pm \hat{E}_{bi,aj}) \Psi_0 = \frac{1}{2} (\hat{E}_{ai,bj} \pm \hat{E}_{bi,aj}) \sum_R a^R \Psi_R$$
(2.11)

As funções obtidas desta maneira se relacionam com as configurações com excitações duplas para os orbitais externos da Equação 2.9 por:

$$\Psi_{ij\pm}^{ab} = \sum_{P} \langle \Psi_{ij\pm}^{ab} | \Psi_{P}^{ab} \rangle \Psi_{P}^{ab}$$
(2.12)

$$= \sum_{P} \left(\frac{1}{2} \sum_{R} a^{R} \langle \Psi_{R} | \hat{E}_{ai,bj} \pm \hat{E}_{bi,aj} | \Psi_{P}^{ab} \rangle \right) \Psi_{P}^{ab}$$
(2.13)

Nesta equação podemos ver que as funções $\Psi_{ij\pm}^{ab}$ são obtidas contraindo-se diferentes estados internos e por isso são chamadas configurações *internamente contraídas*. A função de onda total é dada por:

$$\Psi_{icMRCISD} = \sum_{I} c^{I} \Psi_{I} + \sum_{S} \sum_{a} c^{S}_{a} \Psi^{a}_{S} + \sum_{i \le j} \sum_{ab} \sum_{p=+,-} C^{ij}_{ab} \Psi^{ab}_{ijp}$$
(2.14)

Este procedimento possui duas vantagens e duas desvantagens. A primeira vantagem é que o número de estados internamente contraídos é praticamente independente do número de configurações da referência, o que é facilmente visto pela equação 2.11. Isto faz com que o custo computacional do método icMRCISD seja muito inferior ao de um cálculo MRCISD não contraído.

O objetivo do método MRCI é corrigir a falta de correlação dinâmica da função de referência Ψ_0 que, se bem construída, descreve de maneira qualitativamente correta o sistema eletrônico. Do ponto de vista da teoria da perturbação, é interessante que as correções a esta função de referência sejam realizadas de modo a introduzir primeiramente as correções de mais baixa ordem na série perturbativa [38]. Para isto, definimos o *espaço de interação de ordem zero* como o espaço gerado pelas configurações da referência e o *espaço de interação de n-ésima ordem* como o espaço formado pelas configurações que primeiramente contribuem para correções à função de referência em ordem n na série perturbativa de Rayleigh-Schrödinger. A segunda vantagem de se considerar as excitações duplas para os orbitais externos por meio das configurações internamente contraídas é que o espaço gerado por estas corresponde exatamente ao espaço de interação de primeira

Definido o espaço das configurações no qual a função de onda total será expandida, a equação de Schrödinger, $(\mathcal{H} - E)\Psi = 0$ é resolvida projetando-a em uma base ortogonal, $\{\Psi_{\alpha}\}$, deste espaço e anulando os vetores residuais:

$$\mathbf{r}_{\alpha} = \langle \Psi_{\alpha} | \mathcal{H} - E | \Psi \rangle \tag{2.15}$$

Como os parâmetros variacionais são lineares, este procedimento é equivalente à minimização da energia ou à diagonalização da matriz do operador \mathcal{H} nesta base. A primeira desvantagem deste método é que as funções $\Psi_{ij\pm}^{ab}$ não são ortogonais. Estas podem ser ortogonalizadas pela ortogonalização simétrica, por exemplo, da qual obtemos a base ortogonal Ψ_D^{ab} . Outra desvantagem de se realizar esta contração das excitações duplas é que os vetores residuais,

são muito mais complexos de serem calculados, já que as configurações contraídas são combinações de diversas configurações. Para a implementação eficiente do método, é fundamental que o cálculo dos coeficientes de acoplamento, tais como $\langle \Psi_{ij\pm}^{ab} | \hat{E}_{bk,mn} | \Psi_S^a \rangle$, necessários para o cálculo dos vetores residuais, também seja realizado de maneira eficiente [40].

2.1.3 A correção de Davidson

O método de interação de configurações recupera grande parte da correlação dinâmica e é tido como um dos mais rigorosos no estudo da estrutura eletrônica. Suas versões truncadas, com referência multiconfiguracional ou não, possuem, no entanto, a deficiência de não serem *consistente no tamanho*. Suponha que deseja-se realizar o cálculo de uma super-molécula, A—B, com os fragmentos A e B infinitamente separados, de modo que não haja interação entre estes. O cálculo pode ser realizado considerando-se a molécula como um todo ou realizado para cada fragmento individualmente. Em um cálculo consistente no tamanho, a soma das energias dos fragmentos é igual à energia da super-molécula, o que não ocorre com um cálculo de interação de configurações truncado. A origem deste problema é simples de ver: em um cálculo com excitações simples e duplas, por exemplo, no cálculo dos fragmentos são consideradas até excitações duplas em cada um destes, o que equivale a uma excitação quádrupla na super-molécula. Excitações quádruplas não serão consideradas, é claro, no cálculo da super-molécula, o que leva a diferenças tanto na função de onda quanto na energia dos dois cálculos.

Para amenizar esta falta de consistência no tamanho, uma medida simples e amplamente empregada é o uso da *correção de Davidson*. Para um cálculo CISD (monorreferencial), esta correção consiste em adicionar à energia CISD a seguinte correção:

$$\Delta E_{Dav} = E_{corr} \frac{1 - c_0^2}{c_0^2} \tag{2.17}$$

na qual E_{corr} corresponde à energia de correlação introduzida no cálculo CISD, isto é, $E_{CISD} - E_{HF}$, e c_0 é o coeficiente do determinante Hartree-Fock na função de onda CISD normalizada⁶. Esta expressão é justificada por uma análise perturbativa da função de onda CISD, na qual termos que levam à falta de consistência no tamanho são parcialmente cancelados pela correção. A energia obtida não é rigorosamente consistente no tamanho, mas a experiência mostra que seus resultados levam a melhoras significativas.

Esta correção pode ser estendida ao caso multirreferencial de diversas maneiras. Para isto, definimos, de maneira natural, a energia de correlação como:

$$E_{corr} = E_{MRCISD} - E_0 = \langle \Psi_{MRCISD} | \mathcal{H} | \Psi_{MRCISD} \rangle - \langle \Psi_0 | \mathcal{H} | \Psi_0 \rangle$$
(2.18)

⁶Note que a função de onda CISD descrita pela Equação 2.5 não está normalizada. A função de onda escrita desta maneira, com $\langle \Psi_0 | \Psi \rangle = 1$, é dita estar na *normalização intermediária*.

 Ψ_0 , a função de referência, é dada pela equação 2.7, e a função de onda Ψ_{MRCISD} pode ser expressa como:

$$\Psi_{MRCISD} = \sum_{R} a_{rel}^{R} \Psi_{R} + \Psi_{ext}$$
(2.19)

na qual enfatizamos que os coeficientes das configurações da referência nesta função não são necessariamente iguais aos da referência Ψ_0 , já que no processo de otimização da função de onda MRCISD estes foram *relaxados*. Estas funções estão normalizadas e como o coeficiente c_0 , usado no caso monorreferencial, Equação 2.17, é dado por

$$c_0 = \langle \Psi_{HF} | \Psi_{CISD}^{norm} \rangle \tag{2.20}$$

é natural considerar, para o caso multirreferencial,

$$c_0^{\text{MR, fix}} = \langle \Psi_0 | \Psi_{MRCISD} \rangle = \sum_R a^R a_{rel}^R$$
(2.21)

A correção de Davidson usando esta expressão para c_0 na Equação 2.17 é denominada correção de Davidson com a *referência fixa*. Uma alternativa consiste em considerar a função de onda da referência com os coeficientes relaxados, ou seja, projetar Ψ_{MRCISD} na sua parte, normalizada, referente ao espaço de referência:

$$c_{0}^{\text{MR, rel}} = \left\langle \frac{\sum_{R} a_{rel}^{R} \Psi_{R}}{\|\sum_{R} a_{rel}^{R} \Psi_{R}\|} | \Psi_{MRCISD} \right\rangle$$

$$= \left\langle \frac{\sum_{R} a_{rel}^{R} \Psi_{R}}{\sqrt{\sum_{R} (a_{rel}^{R})^{2}}} | \Psi_{MRCISD} \right\rangle$$

$$= \frac{1}{\sqrt{\sum_{R} (a_{rel}^{R})^{2}}} \sum_{R} (a_{rel}^{R})^{2}$$

$$= \sqrt{\sum_{R} (a_{rel}^{R})^{2}}$$
(2.22)

A correção de Davidson usando este valor de c_0 ,

$$\Delta E_{Dav}^{\text{MR, rel}} = E_{corr} \frac{1 - \sum_{R} (a_{rel}^{R})^2}{\sum_{R} (a_{rel}^{R})^2}$$
(2.23)

é chamada de correção de Davidson com a *referência relaxada*. Apesar de a correção de Davidson com a referência fixa ser uma extensão natural da correção de Davidson original e compartilhar com esta algumas relações com o método *coupled-cluster* [41], comparações com cálculos *full-*CI, principalmente perto de cruzamentos evitados, mostram que a correção de Davidson com a referência relaxada costuma fornecer melhores resultados [42].

2.2 Interpolação por *splines*

Para a construção de uma superfície definida em todo espaço de configurações nucleares⁷, usamos o procedimento de interpolação por *splines* tricúbicos nas coordenadas de Pekeris. Nesta seção, definiremos este procedimento e deixamos os detalhes matemáticos para o Apêndice A.

2.2.1 Splines cúbicos naturais

Sejam $f : \mathcal{I} \subset \mathbb{R} \to \mathbb{R}$ uma função definida em um intervalo $\mathcal{I} = [a, b]$ da reta real e n + 1(n > 0) números reais ordenados neste intervalo, $a = x_0 < \cdots < x_n = b$, nos quais os valores da função f é conhecida. Um *spline* cúbico para esta função sobre estes pontos é uma função $\mathcal{S}_f : \mathcal{I} \to \mathbb{R}$ com as seguinte propriedades:

- 1. $S_f(x_i) = f(x_i), \forall i \in \{0, ..., n\}$
- 2. $\mathcal{S}_f \in \mathcal{C}^2(\mathcal{I})$
- 3. $S_f|_{[x_i, x_{i+1}]} \in \mathcal{P}_3([x_i, x_{i+1}]), \forall i \in \{0, \dots, n-1\}$

Em palavras, S_f é uma função que vale $f(x_i)$ nos pontos x_i (propriedade 1), é contínua com primeira e segunda derivadas contínuas (propriedade 2) e, restrita a cada intervalo $[x_i, x_{i+1}]$, é um polinômio de grau no máximo 3 (propriedade 3). Os números x_i são denominados nós do spline.

A terceira propriedade impõe que existem $a_i, b_i, c_i \in d_i \in \mathbb{R}, i \in \{0, \dots, n-1\}$, tais que, se $x \in [x_i, x_{i+1}]$:

$$S_f(x) = a_i x^3 + b_i x^2 + c_i x + d_i \tag{2.24}$$

e assim precisamos obter 4n coeficientes para determinar S_f . A primeira propriedade impõe 2n restrições:

$$a_{i}x_{i}^{3} + b_{i}x_{i}^{2} + c_{i}x_{i} + d_{i} = f(x_{i})$$

$$a_{i}x_{i+1}^{3} + b_{i}x_{i+1}^{2} + c_{i}x_{i+1} + d_{i} = f(x_{i+1})$$

$$, i \in \{0, \dots, n-1\}$$

$$(2.25)$$

A segunda propriedade impõe as seguintes 2(n-1) restrições:

$$3a_{i}x_{i+1}^{2} + 2b_{i}x_{i+1} + c_{i} = 3a_{i+1}x_{i+1}^{2} + 2b_{i+1}x_{i+1} + c_{i+1} , i \in \{0, \dots, n-2\} \quad (2.26)$$

$$6a_{i}x_{i+1} + 2b_{i} = 6a_{i+1}x_{i+1} + 2b_{i+1}$$

⁷Por "espaço de configurações nucleares" entendemos o conjunto de todos os possíveis arranjos nucleares, geralmente parametrizado por algum sistema de coordenadas internas. Por simplicidade, chamaremos este conjunto apenas de "espaço de configurações". Não confundir com o "espaço das configurações eletrônicas", explorado nos métodos *ab initio* de estrutura eletrônica, como discutido na Seção 2.1



Figura 2.1: Exemplo de um *spline* cúbico natural

Assim, as propriedades 1-3 definem apenas 4n - 2 equações lineares que devem ser satisfeitas pelos 4n coeficientes. Para se obter um sistema determinado são necessárias mais duas equações e diversas escolhas são possíveis. A mais empregada é impor que a derivada segunda do *spline* é nula nos nós das extremidades, $x_0 e x_n$:

$$6a_0x_0 + 2b_0 = 0 (2.27)$$

$$6a_{n-1}x_n + 2b_{n-1} = 0 (2.28)$$

O spline obtido por esta escolha é chamado spline cúbico natural. É muito empregado, pois a função obtida, S_f , minimiza a seguinte integral [43]:

$$\int_{x_0}^{x_n} [\mathcal{S}_f''(x)]^2 dx$$
 (2.29)

Como a derivada segunda de uma função está relacionada com sua curvatura, esta propriedade implica em um controle do comportamento oscilatório da função obtida. Além disto, as equações 2.27 e 2.28, juntamente com as restrições de continuidade, garantem a existência de algoritmos muito práticos e eficientes para a solução destas equações [44]. Nestes, apenas o valor da derivada segunda do *spline* S_f nos nós é armazenado, não os coeficientes a_i , b_i , c_i e d_i , que não são determinados diretamente.

2.2.2 Splines tricúbicos

Uma maneira de estender a teoria dos *splines* unidimensionais para regiões em três dimensões é usando o conceito de *splines parciais* [45]. Consideremos uma região retangular no \mathbb{R}^3 (ou no espaço de configurações de uma molécula triatômica), $\mathscr{R} =$ $[a_x, b_x] \times [a_y, b_y] \times [a_z, b_z]$, e uma grade regular neste, induzida por partições nos três intervalos, $a_x = x_1 < \cdots < x_{n_x} = b_x$, $a_y = y_1 < \cdots < y_{n_y} = b_y$ e $a_z = z_1 < \cdots < z_{n_z} = b_z$. Suponhamos conhecidos valores de uma função $f : \mathscr{R} \to \mathbb{R}$ nos pontos (x_i, y_j, z_k) desta grade. Podemos construir uma função $\mathcal{S}_f : \mathscr{R} \to \mathbb{R}$ que interpola estes $n_x n_y n_z$ pontos da grade realizando $n_x n_y + n_x + 1$ splines cúbicos naturais unidimensionais (que serão denotados por 1D-splines), da seguinte maneira: $n_x n_y$ 1D-splines ao longo da coordenada z, para cada conjunto de n_z pontos na grade xy, seguidos de n_x 1D-splines ao longo da coordenada y, para cada conjunto de n_y pontos na grade x, usando os valores da função obtidos na primeira etapa. Finalmente, o valor da função no ponto desejado é obtido por um último 1D-spline ao longo da coordenada x. Este procedimento está ilustrado no esquema a seguir, para o caso bidimensional.



Conhecidos os valores de uma função, f, nos nós (pretos), indicados na grade ao lado, realiza-se $n_x \ 1D$ -splines ao longo da coordenada y;

Obtém-se assim o valor das n_x interpolações nos pontos (x_i, y) (em azul). Com estes realiza-se uma nova interpolação;

Com este último 1D-spline obtém-se o valor da interpolação em (x, y). Apesar da arbitrariedade na escolha da ordem em que se realizam os vários *splines*, o surpreendente é que a função obtida por esta maneira (ver apêndice A):

- independe da ordem das coordenadas em que se realizam os vários 1D-splines;
- para cada sub-paralelepípedo da grade existem 64 coeficientes reais c_{ijk} tais que

$$S_f(x, y, z) = \sum_{i=0}^3 \sum_{j=0}^3 \sum_{k=0}^3 c_{ijk} x^i y^j z^k$$
(2.30)

• é de classe $C_2^4(\mathscr{R})$, isto é, existem e são contínuas as derivadas em até quarta ordem envolvendo não mais do que diferenciação em segunda ordem em cada variável.

2.3 Coordenadas de Pekeris

Para representar a superfície de energia potencial de uma molécula triatômica por um spline tricúbico, construído pelo procedimento acima, é necessário realizar cálculos ab initio em uma grade regular do espaço de configurações e surge a questão de qual sistema de coordenadas usar. Um sistema de coordenadas simétrico em relação aos três átomos é o composto pelas três distâncias interatômicas, R_{AB} , $R_{BC} \in R_{CA}$. Infelizmente, dados três números reais positivos nem sempre existe uma configuração dos três átomos que possui estes três valores como distâncias internucleares: as coordenadas R_{AB} , $R_{BC} \in R_{CA}$ devem satisfazer a desigualdade triangular para definir uma configuração molecular. A região do \mathbb{R}^3 que possui esta propriedade, no entanto, não é retangular, como mostra a Figura 2.2, e o procedimento descrito acima não se aplica. O que complica neste caso é definir o spline nas fronteiras desta região: os planos que as definem são diagonais e próximo destes há regiões que não estão dentro de um paralelepípedo para realizar o spline.

O sistema de coordenadas de duas distâncias e um ângulo, R_{AB} , R_{BC} e θ_{ABC} , por outro lado, é um dos mais usados para a construção de superfícies de energia potencial e está definido em $(0, \infty) \times (0, \infty) \times [0, \pi] \setminus \{(R_{AB}, R_{BC}, \theta_{ABC}) \in \mathbb{R}^3 : R_{AB} = R_{BC}, \theta_{ABC} = 0\}$. Este conjunto é "quase" retangular, pois a reta que representa os átomos $A \in B$ coincidentes corta o plano $\theta_{ABC} = 0$, que descreve uma região colinear do sistema, e o cálculo de um *spline* neste plano seria bastante comprometido. Soluções usadas na literatura consistem em atribuir valores arbitrariamente altos de energia para estes pontos [46] ou obter estimativas por extrapolações [47].

Como discutido na introdução, seguiremos a sugestão dada por Varandas [17] e consideraremos as coordenadas de Pekeris para a construção das SEPs. Estas coordenadas



Figura 2.2: Apenas os pontos entre os três planos acima satisfazem a desigualdade triangular.

são definidas pelas seguintes equações:

$$\begin{cases}
R_A = \frac{1}{2}(R_{AB} - R_{BC} + R_{CA}) \\
R_B = \frac{1}{2}(R_{AB} + R_{BC} - R_{CA}) \\
R_C = \frac{1}{2}(-R_{AB} + R_{BC} + R_{CA})
\end{cases}$$
(2.31)

Este sistema de coordenadas tem diversas características interessantes [48,49]:

- 1. As distâncias interatômicas correspondem à soma das coordenadas de Pekeris respectivas, por exemplo, $R_{AB} = R_A + R_B$;
- 2. Para cada tripla de números reais positivos corresponde uma e somente uma geometria molecular;
- 3. O limite de dissociação AB + C, por exemplo, corresponde à região com $R_C \to \infty$;
- 4. Os planos definidos por uma das coordenadas sendo zero correspondem às configurações lineares, sendo o átomo central aquele que possui a coordenada nula;
- 5. As regiões que descrevem dois núcleos coincidindo são os eixos definidos pelas duas coordenadas correspondentes nulas;
- 6. Este sistema de coordenadas possui a seguinte interpretação geométrica: as coordenadas correspondem aos raios de círculos mutuamente tangentes, centrados nos núcleos:



A última propriedade nos mostra o motivo do nome: a soma das três coordenadas corresponde à metade do perímetro do triângulo definido pelos três átomos. O segundo item mostra o grande atrativo deste sistema de coordenadas para o uso com *splines* tricúbicos, já que, neste caso, a região do \mathbb{R}^3 que corresponde a possíveis geometrias moleculares é "quase" o primeiro octante:

$$[0,\infty) \times [0,\infty) \times [0,\infty) \setminus \{(x,y,z) \in \mathbb{R}^3 | xy \neq 0, yz \neq 0 \text{ e } zx \neq 0\}$$

$$(2.32)$$

Porém, como os pontos que equivalem a átomos coincidindo são as arestas de uma região retangular, é simples contornar esta pequena irregularidade deste espaço de configurações, como será discutido como Capítulo 3.

2.4 Trajetórias clássicas

Supondo que a mecânica clássica é válida para o movimento dos núcleos atômicos sob o efeito da energia potencial definida pela energia eletrônica e pela repulsão nuclear do sistema, a trajetória dos núcleos pode ser calculada numericamente a partir de um ponto inicial do espaço de fases, usando-se um algoritmo iterativo para as equações de Hamilton. Para o estudo de reações químicas, este ponto inicial é escolhido de modo que o sistema esteja no canal reativo dos reagentes e o ponto final da trajetória é analisado a fim de obter as informações relevantes para a reação. A metodologia detalhada empregada neste trabalho foi baseada nos trabalhos de Karplus e colaboradores [50] e de Grivet [51].

Para um sistema de três corpos, A, B e C, de massas m_A , m_B e m_C , coordenadas $(q_{x,A}, q_{y,A}, q_{z,A})$, $(q_{x,B}, q_{y,B}, q_{z,B})$ e $(q_{x,C}, q_{y,C}, q_{z,C})$ e momento $(p_{x,A}, p_{y,A}, p_{z,A})$, $(p_{x,B}, p_{y,B}, p_{z,B})$ e $(p_{x,C}, p_{y,C}, p_{z,C})$, a Hamiltoniana é dado por

$$\mathscr{H}' = \frac{1}{2m_A} \sum_{i=x,y,z} p_{i,A}^2 + \frac{1}{2m_B} \sum_{i=x,y,z} p_{i,B}^2 + \frac{1}{2m_C} \sum_{i=x,y,z} p_{i,C}^2 + \mathcal{V}(q_{x,A}, q_{y,A}, q_{z,A}, q_{x,B}, q_{y,B}, q_{z,B}, q_{x,C}, q_{y,C}, q_{z,C})$$
(2.33)

Considerando o sistema de coordenadas dado pela equação 2.34, notamos que \mathbf{r} representa a posição da partícula B em relação à partícula A, \mathbf{R} a posição da partícula C em relação ao centro de massas do sistema AB e \mathbf{Q} a posição do centro de massas do sistema de três corpos. É claro que este sistema de coordenadas descreve o canal de reação AB + C:

$$q_{i,\mathbf{r}} = q_{i,B} - q_{i,A}$$

$$q_{i,\mathbf{R}} = q_{i,C} - \left(\frac{m_A q_{i,A} + m_B q_{i,B}}{m_A + m_B}\right)$$

$$q_{i,\mathbf{Q}} = \frac{m_A q_{i,A} + m_B q_{i,B} + m_C q_{i,C}}{m_A + m_B + m_C}$$
(2.34)

A Hamiltoniana neste sistema de coordenadas é expresso como

$$\mathscr{H} = \frac{1}{2\mu_{AB}} \sum_{i=x,y,z} p_{i,\mathbf{r}}^2 + \frac{1}{2\mu_{AB-C}} \sum_{i=x,y,z} p_{i,\mathbf{R}}^2 + \frac{1}{2M} \sum_{i=x,y,z} p_{i,\mathbf{Q}}^2 + \mathscr{V}(R_{AB}, R_{BC}, R_{CA})$$
(2.35)

com $\mu_{AB} = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$, $\mu_{AB-C} = \frac{(m_A + m_B)m_C}{m_A + m_B + m_C}$ e $M = m_A + m_B + m_C$, no qual enfatizou-se que e energia potencial depende apenas da posição relativa das partículas. **Q** pode ser omitido da Hamiltoniana, pois \mathscr{V} independe das coordenadas do centro de massas, que se move uniformemente no espaço. As equações de Hamilton são dadas por

$$\frac{d\mathbf{r}_{i}}{dt} = \frac{\partial\mathscr{H}}{\partial\mathbf{p}_{i}} = \frac{\mathbf{p}_{i}}{\mu_{AB}}$$

$$\frac{d\mathbf{R}_{i}}{dt} = \frac{\partial\mathscr{H}}{\partial\mathbf{P}_{i}} = \frac{\mathbf{P}_{i}}{\mu_{AB-C}}$$

$$\frac{d\mathbf{p}_{i}}{dt} = -\frac{\partial\mathscr{H}}{\partial\mathbf{r}_{i}} = -\frac{\partial\mathscr{V}}{\partial\mathbf{r}_{i}}$$

$$\frac{d\mathbf{P}_{i}}{dt} = -\frac{\partial\mathscr{H}}{\partial\mathbf{R}_{i}} = -\frac{\partial\mathscr{V}}{\partial\mathbf{R}_{i}}$$

$$(2.36)$$

$$(i = x, y, z)$$

Este conjunto de equações pode ser resolvido numericamente por diversos algoritmos, obtendo-se as trajetórias dos núcleos. A partir destas trajetórias é possível obter diversas informações sobre a cinética e a dinâmica da reação química, dentre as quais a probabilidade de reação em função do parâmetro de impacto (função de opacidade), seção de choque da reação (total e estado-a-estado), constante de velocidade (total e estado-aestado), distribuição vibracional, rotacional e angular dos produtos de reação:

• Probabilidade de reação em função do parâmetro de impacto

A função de opacidade pode ser estimada executando-se diversas trajetórias com a orientação da diatômica, a direção de seu movimento de rotação e a fase da vibração escolhidas aleatoriamente, de acordo com critérios que satisfaçam as condições do problema, mas com as energias de rotação $(E_{rot} = \frac{\hbar j(j+1)}{2I})$, vibração $(E_{vib} = \hbar \nu (v + \frac{1}{2}))^8$ e colisão (E_{col}) , bem como o parâmetro de impacto (b), fixos. O parâmetro de

 $^{^8\}mathrm{Como}$ a quantização da energia não é uma propriedade clássica, não há restrições aos valores que

impacto corresponde à distância perpendicular entre as trajetórias dos reagentes, supondo uma colisão sem interação. Desta maneira é possível determinar número de trajetórias para as quais houve reação para o canal λ , $N_r^{\lambda}(E_{col}, j, v, b)$, entre todas as trajetórias calculadas, $N(E_{col}, j, v, b)$). A probabilidade de reação é dada simplesmente por

$$P^{\lambda}(E_{col}, j, v, b) = \lim_{N \to \infty} \frac{N_r^{\lambda}(E_{col}, j, v, b)}{N(E_{col}, j, v, b)}$$
(2.37)

• Seção de choque da reação

O parâmetro de impacto está totalmente fora de controle experimental e não é possível obter diretamente a função de opacidade de um experimento. O parâmetro que se obtém é a seção de choque da reação, na qual a distribuição sobre os vários parâmetros de impacto é levada em consideração. Esta é calculada pela seguinte integral sobre a função de opacidade:

$$\sigma^{\lambda}(E_{col}, j, v) = 2\pi \int_0^\infty P^{\lambda}(E_{col}, j, v, b) b db$$
(2.38)

• Constante de velocidade

É possível obter a constante de velocidade da reação química, com os reagentes em um determinado estado vibracional-rotacional, a uma determinada temperatura integrando-se a seção de choque em função da energia, ponderada pela distribuição de velocidades de Maxwell-Boltzmann:

$$k_{(v,j)}^{\lambda}(T) = \left[\frac{8}{\pi\mu(kT)^3}\right]^{1/2} \int_0^\infty E\sigma_{(v,j)}^{\lambda}(E)e^{-E/kT}dE$$
(2.39)

• Distribuição vibracional, rotacional e angular dos produtos

Além de determinar o canal para qual a reação prosseguiu, é possível obter propriedades dos produtos pela análise dos pontos finais da trajetória. Da mesma maneira que as coordenadas usadas para o cálculo de trajetórias (Equação 2.34) descrevem o sistema no canal dos reagentes AB + C, equações análogas descrevem o sistema nos canais dos produtos $BC + A \in CA + B$. Das coordenadas associadas ao canal reativo para o qual a reação prosseguiu é possível obter a velocidade de separação dos fragmentos, energias rotacional e vibracional e o ângulo de espalhamento dos produtos no sistema de referência do centro de massas. Calculando estes parâmetros para

podem ser usados para E_{rot} e E_{vib} . Costuma-se, porém, usar os valores quânticos de energias vibracionais e rotacionais. Além disso, a distribuição da energia entre os movimentos rotacionais no final da trajetória não obedecerá necessariamente os níveis quânticos e outra prática constante é estudar esta distribuição de energia vibracional e rotacional arredondando-as aos valores quânticos. Este tipo de procedimento é chamado de *trajetórias quase clássicas*.
várias trajetórias com condições iniciais aleatórias (como descrito no item "Probabilidade de reação em função do parâmetro de impacto") obtêm-se as distribuições destas propriedades. Além disto, é possível calcular seções de choque e constantes de velocidade estado-a-estado, $\sigma^{\lambda}_{(j,v)\to(j',v')} \in k^{\lambda}_{(j,v)\to(j',v')}$, considerando apenas as trajetórias com estado final (v',j').

2.5 Dinâmica quântica

Nesta seção descreveremos brevemente os fundamentos teóricos do cálculo de espalhamento reativo pelo método quântico. O objetivo deste tipo de cálculo é resolver a equação de Schrödinger para o movimento dos núcleos sujeitos à energia potencial dado pela SEP e determinar a matriz S de espalhamento, que contém as informações relevantes ao processo reativo.

Uma das grandes dificuldades em se realizar este tipo de cálculo é a escolha das coordenadas adequadas. Enquanto que a implementação de um cálculo de trajetórias clássicas é praticamente independente do sistema de coordenadas empregado, já que basta realizar a transformação de coordenadas das equações clássicas de movimento, para a resolução da equação de Schrödinger é necessário impor as condições de contorno apropriadas, e o sistema de coordenadas neste caso desempenha papel fundamental. No caso de um processo de espalhamento reativo, os sistemas de coordenadas que possibilitam a implementação das condições de contorno para o sistema nos canais dos reagentes e dos produtos não são necessariamente os mesmos. A solução deste problema é a principal etapa em um cálculo de dinâmica quântica e diversas alternativas foram propostas desde os trabalhos pioneiros de Kuppermann e Schatz [52, 53]. Para a realização dos cálculos de dinâmica quântica deste projeto escolhemos o *método dos canais acoplados usando coordenadas hiper-esféricas*, que resumimos a seguir. O desenvolvimento apresentado aqui é baseado nas referências [54–57].

As coordenadas hiper-esféricas são definidas da seguinte maneira. Considerando o canal $\alpha = A + BC$, as coordenadas de Jacobi, $\mathbf{\bar{R}}_{\alpha}$ e $\mathbf{\bar{r}}_{\alpha}$, correspondem às coordenadas do átomo A em relação ao centro de massas da diatômica BC e às coordenadas do átomo C em relação ao átomo B, respectivamente⁹. A partir destas, definimos as coordenadas de Jacobi escalonadas, como $\mathbf{R}_{\alpha} = a_{\alpha} \mathbf{\bar{R}}_{\alpha}$ e $\mathbf{r}_{\alpha} = a_{\alpha}^{-1} \mathbf{\bar{r}}_{\alpha}$, nas quais $a_{\alpha} = (\mu_{A-BC}/\mu_{BC})^{1/4}$. Finalmente, as coordenadas hiper-esféricas são definidas como as coordenadas esféricas polares $\zeta = \sqrt{r_{\alpha}^2 + R_{\alpha}^2}$, $\eta_{\alpha} = \tan^{-1}(r_{\alpha}/R_{\alpha})$ e $\gamma_{\alpha} = \cos^{-1}(\frac{\mathbf{r}_{\alpha}\cdot\mathbf{R}_{\alpha}}{R_{\alpha}r_{\alpha}})$. Dentre as várias propriedades deste sistema de coordenadas, destacamos que ζ , o hiper-raio, é independente do canal reativo escolhido [58]. Analogamente, definimos os ângulos hiper-esféricos para

 $^{^9\}mathrm{Com}$ equações análogas às da Equação 2.34.

os canais $\beta = B + CA$ e $\gamma = C + AB$. As coordenadas hiper-esféricas definem completamente a posição relativa dos três núcleos, mas a fim de especificar completamente o sistema triatômico ABC usamos ainda os ângulos de Euler, φ_{λ} , $\theta_{\lambda} \in \psi_{\lambda}$, que fornecem a orientação do sistema triatômico no espaço.

A função de onda do sistema reativo, $\Psi_{J,M}$, é expressa na base $B^{JM}_{\lambda\nu_{\lambda}j_{\lambda}\Omega_{\lambda}}$:

$$B_{\lambda v_{\lambda} j_{\lambda} \Omega_{\lambda}}^{JM} = \frac{D_{M \Omega_{\lambda}}^{J}(\varphi_{\lambda}, \theta_{\lambda}, 0) Y_{j_{\lambda} \Omega_{\lambda}}(\gamma_{\lambda}, \psi_{\lambda}) \phi_{v_{\lambda} j_{\lambda}}(\eta_{\lambda})}{\zeta^{5/2} \sin \eta_{\lambda} \cos \eta_{\lambda}}$$
(2.40)

$$\Psi_{J,M} = \sum_{\lambda v_{\lambda} j_{\lambda} \Omega_{\lambda}} B^{JM}_{\lambda v_{\lambda} j_{\lambda} \Omega_{\lambda}} g_{\lambda v_{\lambda} j_{\lambda} \Omega_{\lambda}}$$
(2.41)

Nestas expressões, o índice λ corresponde a α , β ou γ , o canal reativo considerado; os outros são números quânticos do sistema interpretados da seguinte maneira: J é o número quântico rotacional total do sistema triatômico; $M \in \Omega_{\lambda}$ são as projeções do operador momento angular total no sistema espaço-fixo e corpo-fixo; $j_{\lambda} \in v_{\lambda}$ são os números quânticos rotacional e vibracional da diatômica correspondente ao canal λ . As funções $D^J_{M\Omega_{\lambda}} \in Y_{j_{\lambda}\Omega_{\lambda}}$ são as matrizes de rotação de Wigner e os harmônicos esféricos e estão relacionadas com a orientação do sistema no espaço e com a orientação do átomo em relação à diatômica. Finalmente, as funções $\phi_{v_{\lambda}j_{\lambda}}$ são funções vibracionais da molécula diatômica do canal correspondente. O objetivo do cálculo de dinâmica quântica fica então reduzido ao problema de se encontrar os coeficientes $g_{\lambda v_{\lambda}j_{\lambda}\Omega_{\lambda}}$ e obter destes as informações de espalhamento necessárias.

A substituição da expansão acima na equação de Schrödinger fornece a equação fundamental do procedimento de canais acoplados:

$$\frac{d^2 \mathbf{g}}{d\zeta^2} = \mathbf{S}^{-1} \mathbf{U} \mathbf{g} \tag{2.42}$$

com \mathbf{S} a matriz de sobreposição das funções da base e \mathbf{U} a matriz de acoplamento das energias potencial e cinética:

$$S^{\lambda' v'_{\lambda} j'_{\lambda} \Omega'_{\lambda}}_{\lambda v_{\lambda} j_{\lambda} \Omega_{\lambda}} = \left\langle B^{JM}_{\lambda v_{\lambda} j_{\lambda} \Omega_{\lambda}} \mid B^{JM}_{\lambda' v'_{\lambda} j'_{\lambda} \Omega'_{\lambda}} \right\rangle$$
(2.43)

$$U_{\lambda v_{\lambda} j_{\lambda} \Omega_{\lambda}}^{\lambda' v_{\lambda}' j_{\lambda}' \Omega_{\lambda}} = \left\langle B_{\lambda v_{\lambda} j_{\lambda} \Omega_{\lambda}}^{JM} \left| \frac{2\mu}{\hbar^{2}} (\bar{H} - E) - \frac{1}{4\zeta^{2}} \right| B_{\lambda' v_{\lambda}' j_{\lambda}' \Omega_{\lambda}'}^{JM} \right\rangle$$
(2.44)

nas quais $\mu = \sqrt{\frac{m_A m_B m_C}{m_A + m_B + m_C}}$ e \bar{H} é a parte do hamiltoniano que não contém derivadas em relação a ζ .

Após a integração da equação 2.42 para valores de ζ suficientemente grandes, é realizada a análise da função de onda para a obtenção dos elementos da matriz de espalhamento. Esta é dada pela expressão:

$${}^{J}S^{\lambda v_{\lambda}j_{\lambda}\Omega_{\lambda}}_{\alpha v_{\alpha}j_{\alpha}\Omega_{\alpha}} = \left(\frac{i}{\hbar}\right) \left\langle \Psi^{JM(-)}_{\alpha v_{\alpha}j_{\alpha}\Omega_{\alpha}} \left|H - E\right| \Psi^{JM(+)}_{\lambda v_{\lambda}j_{\lambda}\Omega_{\lambda}} \right\rangle$$
(2.45)

na qual $\Psi_{\nu\nu\nu_{\nu}j_{\nu}\Omega_{\nu}}^{JM(\pm)}$ refere-se à função de onda na região assintótica no canal $\nu = \alpha, \beta$ ou γ com os números quânticos $\nu_{\nu}, j_{\nu} \in \Omega_{\nu}$ propagada no sentido da colisão (-) ou no sentido oposto ao da colisão (+).

A partir da matriz de espalhamento, ${}^{J}S^{\lambda v_{\lambda}j_{\lambda}\Omega_{\lambda}}_{\alpha v_{\alpha}j_{\alpha}\Omega_{\alpha}}$, as várias propriedades da colisão reativa ou da colisão inelástica podem ser calculadas. A probabilidade do processo $\alpha v_{\alpha}j_{\alpha} \rightarrow \lambda v_{\lambda}j_{\lambda}$, isto é, do sistema no canal α no estado descrito pelos números quânticos v_{α}, j_{α} ir para o canal λ no estado descrito pelos números quânticos v_{λ}, j_{λ} após a colisão, é dada por

$${}^{J}P_{\lambda v_{\lambda}j_{\lambda}\leftarrow\alpha v_{\alpha}j_{\alpha}} = (2j_{\alpha}+1)^{-1} \sum_{\Omega_{\alpha},\Omega_{\lambda}} |{}^{J}S^{\lambda v_{\lambda}j_{\lambda}\Omega_{\lambda}}_{\alpha v_{\alpha}j_{\alpha}\Omega_{\alpha}}|^{2}$$
(2.46)

enquanto que as seções de choque total e diferencial podem ser obtidas pelas expressões:

$$\frac{d\sigma_{\lambda v_{\lambda}j_{\lambda}\Omega_{\lambda}\leftarrow\alpha v_{\alpha}j_{\alpha}\Omega_{\alpha}}}{d\Omega}(\theta,E) = \left|\frac{1}{2ik_{\alpha}}\sum_{J}(2J+1)d_{\Omega_{\lambda},\Omega_{\alpha}}^{J}S_{\alpha v_{\alpha}j_{\alpha}\Omega_{\alpha}}^{\lambda v_{\lambda}j_{\lambda}\Omega_{\lambda}}\right|^{2}$$
(2.47)

$$\sigma_{\lambda v_{\lambda} j_{\lambda} \leftarrow \alpha v_{\alpha} j_{\alpha}}(E) = \frac{\pi}{k_{\alpha}^2} \sum_{J} (2J+1)^J P_{\lambda v_{\lambda} j_{\lambda} \leftarrow \alpha v_{\alpha} j_{\alpha}}$$
(2.48)

Com estes parâmetros, as constantes de velocidades podem ser obtidas pela Equação 2.39.

Capítulo 3

Metodologia

Como descrito no Capítulo 1, um dos objetivos desta tese é analisar as vantagens e as limitações do método de construção de SEPs aqui proposto, isto é, o uso de *splines* tricúbicos nas coordenadas de Pekeris. Neste capítulo, descreveremos os procedimentos práticos deste método e as diversas escolhas realizadas em seu processo de validação, cujos resultados serão discutidos na Capítulo 4. Também abordaremos os aspectos da construção da SEP [H,S,F].

3.1 A implementação do *spline* tricúbico

O cálculo do *spline* tricúbico através do método de *splines* parciais, descrito na Seção 2.2.2, é muito caro, já que é necessária a realização de vários *splines* unidimensionais, e isto consome um tempo proporcional a $n_x n_y n_z$, o número total de pontos. A maneira evidente de se reduzir este custo é realizar o cálculo da função pela expressão do polinômio tricúbico. Se os coeficientes estão calculados, precisamos apenas determinar em que intervalo da grade será calculada a função e isto pode ser realizado em tempo proporcional a log max{ n_x, n_y, n_z }.

Determinamos os coeficientes numericamente, a partir dos valores da função e de algumas de suas derivadas nos vértices de cada sub-paralelepípedo [59], pelo procedimento descrito no Apêndice A. Foi empregado o método das diferenças finitas para se calcular as derivadas $\frac{\partial S_f}{\partial x}$, $\frac{\partial S_f}{\partial y}$, $\frac{\partial S_f}{\partial z}$, $\frac{\partial^2 S_f}{\partial x \partial y}$, $\frac{\partial^2 S_f}{\partial z \partial x}$, $\frac{\partial^2 S_f}{\partial z \partial x}$, $\frac{\partial^2 S_f}{\partial z \partial x}$, $\frac{\partial^2 S_f}{\partial x \partial y \partial z}$, $\frac{\partial^2 S_f}{\partial z \partial x}$ e $\frac{\partial^3 S_f}{\partial x \partial y \partial z}$ nos nós do *spline* (os pontos *ab initio*). Nos nós que ficam nos extremos das grades não é possível aplicar o método das diferenças finitas e então as derivadas foram obtidas calculando-as no interior da grade e realizando uma interpolação de Lagrange de ordem apropriada.

Alguns pontos da grade não possuem valores determinados pelo cálculo de estrutura eletrônica: os pontos da grade que correspondem a regiões com dois ou três núcleos coincidentes e alguns pontos muito próximos destas regiões, para os quais a convergência do cálculo *ab initio* é muito difícil, devido a problemas de dependência linear das funções de base. Para estas regiões a energia foi deixada indeterminada, isto é, os coeficientes do *splines* não são calculados. Isto não afeta a qualidade da superfície pois suas energias são extremamente altas e não têm nenhum interesse prático, já que são inacessíveis na dinâmica da reação¹.

Com estas considerações, apresentamos um esquema simplificado do módulo em Fortran 2003 para o cálculo de superfícies de energia potencial por este método:

- Inicialização e cálculo dos coeficientes do *spline*:
 - 1. Leitura e ordenação dos pontos ab initio;
 - 2. Cálculo das várias derivadas parciais, $\frac{\partial S_f}{\partial x}$, $\frac{\partial S_f}{\partial y}$, $\frac{\partial S_f}{\partial z}$, $\frac{\partial^2 S_f}{\partial x \partial y}$, $\frac{\partial^2 S_f}{\partial z \partial x}$, $\frac{\partial^2 S_f}{\partial z \partial x}$ e $\frac{\partial^3 S_f}{\partial x \partial y \partial z}$, nestes pontos, usando o procedimento por *splines* parciais:
 - Se o nó está no interior da grade, realizar o cálculo por diferenças finitas;
 - Se o nó não está no interior da grade, determinar uma direção no interior da grade que termine neste vértice. Calcular a derivada por diferenças finitas ao longo desta direção, interpolar os resultados por um polinômio de Lagrange e obter a derivada no nó por extrapolação.
 - Em cada sub-paralelepípedo da grade, calcular e armazenar os coeficientes do spline a partir do procedimento descrito em [59]².
- Cálculo do *spline* no ponto (x, y, z):
 - 1. Determinar o sub-paralelepípedo ao qual pertence o ponto (x, y, z). Se uma das coordenadas for superior ao maior valor correspondente na grade, usar este limite como valor da coordenada;
 - 2. Calcular o valor da interpolação a partir dos coeficientes da função tricúbica.

3.2 Cálculos de dinâmica

Nesta seção descreveremos os parâmetros usados nos cálculos de dinâmica, tanto quântica quanto clássica.

¹Como discutido no Apêndice A, isto pode levar a problemas de continuidade da superfície obtida. Isto não foi observado na prática, com exceção de alguns valores altos de energia para a superfície [H,O,Cl]. Neste caso, determinamos os coeficientes considerando cada sub-paralelepípedo individualmente, tornando o cálculo dos coeficientes muito mais demorado.

²Isto é, multiplicar a inversa da matriz da equação A.27 pelo vetor das derivadas.

3.2. CÁLCULOS DE DINÂMICA

Os cálculos de trajetórias foram realizados com um código implementado durante o projeto de doutorado. As equações de movimento foram integradas pelo método de Runge-Kutta de quarta ordem, com passo de integração de 1,0 unidades atômicas (cerca de 0,02 fs). Para a reação F + HD, os cálculos de seção de choque e função de opacidade foram realizados calculando-se 2000 trajetórias para cada valor de energia e parâmetro de impacto, respectivamente. Para a reação F + HS, o número de trajetórias foi de 3000.

O cálculo da seção de choque não é realizado integrando-se a Equação 2.38 diretamente. Em vez de calcular a função de opacidade para vários valores de parâmetro de impacto, é mais eficiente considerar um valor de parâmetro de impacto máximo, b_{max} , alto o suficiente, e realizar cálculos com parâmetros de impactos obtidos aleatoriamente entre 0 e b_{max} , com distribuição uniforme em b^2 . Nestas condições, a seção de choque é dada por [50]:

$$\sigma^{\lambda}(E_{col}, j, v) = \pi b_{max}^2 \lim_{N \to \infty} \frac{N_r^{\lambda}(E_{col}, j, v)}{N(E_{col}, j, v)}$$
(3.1)

Para os cálculos com a reação F + HD, o parâmetro de impacto máximo usado foi de 3,0 a₀, enquanto que para a reação F + HS o parâmetro de impacto máximo usado foi de 7,0 a₀.

Os cálculos de dinâmica quântica foram realizados com o código ABC [60], no qual são realizados cálculos separadas para cada valor de $J = 0, 1, 2, \ldots$, o momento angular total, P = -1, 1, a paridade do sistema triatômico³ e p = -1, 1, a paridade da molécula diatômica, no caso de reações do tipo A+B₂. A expansão da função de onda pela Equação 2.41 e a integração da Equação 2.42 são baseadas nos seguintes parâmetros. A expansão da função de onda é determinada pelo número de níveis vibro-rotacionais considerados na Equação 2.40, $\phi_{v_{\lambda}j_{\lambda}}$, e é limitado pelos parâmetros E_{max} , o valor máximo para a energia deste autoestado, e j_{max} , o valor máximo de j_{λ} considerado no cálculo de $\phi_{v_{\lambda}j_{\lambda}}$. A integração da Equação 2.42 é realizada pelo método do logaritmo da derivada [61] e é realizada pela propagação da solução ao longo da coordenada do hiper-raio. Esta coordenada é subdividida em mtr seções e a propagação é realizada até o valor de R_{max} , o valor máximo do hiper-raio considerado. Os valores usados para os cálculos das reações $Cl + H_2 e F + HD$ foram os mesmos descritos na literatura [60, 62]. Para as reações sobre as superfícies [H,O,Cl] e [H,S,F] foram realizados testes para se determinar valores que fornecem bons resultados com o menor custo computacional. Para a superfície [H,S,F], esta análise é descrita na Seção 4.2.4.

 $^{^{3}}$ O operador que inverte a posição dos três átomos através do centro de massas do sistema comuta com o hamiltoniano e a função de onda pode ser considerada como autofunção deste operador, com autovalor P [53].

3.3 Validação do método de *splines* tricúbicos

O procedimento para a construção de superfícies de energia potencial usando-se *splines* tricúbicos nas coordenadas de Pekeris precisa ser validado, isto é, é necessária a realização de testes que verifiquem quais são as vantagens e limitações deste. Além disso, algumas escolhas ainda são arbitrárias, como quais e quantos pontos *ab initio* são necessários para a construção da superfície.

Com o objetivo de se realizar esta validação, estudamos diferentes superfícies de energia potencial já conhecidas na literatura. Neste estudo de validação, consideramos estas SEPs como "exatas" e aplicamos o método aqui proposto para elas e comparamos os resultados. Fazemos isto escolhendo um conjunto de pontos do espaço de configurações como grade, obtemos a energia destes a partir da SEP analítica fornecida na literatura, construímos a interpolação e finalmente realizamos cálculos de dinâmica com a superfície original "exata" e a interpolada. Sempre que possível, procuramos realizar cálculos com os mesmos parâmetros e condições dos descritos na literatura. A análise destes resultados, realizada Capítulo 4, nos mostra a aplicabilidade deste método.

A questão mais crítica a ser analisada é de como escolher os pontos que serão usados na grade. É claro que quanto mais pontos escolhermos mais realista será a SEP construída, mas torna o procedimento mais custoso ao aplicá-lo em uma situação real, na qual os pontos são obtidos por cálculos de estrutura eletrônica. Para as superfícies empregadas nesta validação, escolhemos diversos conjuntos de grades, variando tanto o número de pontos quanto a disposição destes. Para facilitar a análise, consideramos apenas grades simétricas nas três coordenadas, isto é, partições iguais nas três coordenadas.

Para descrever as grades adotamos a seguinte convenção: como as grades consideradas são simétricas, basta descrever a partição de uma das coordenadas; a grade é descrita pelos pontos que separam sequências de pontos com diferentes espaçamentos. Por exemplo, para a grade $[0,0 \xrightarrow{0,1} 1,0 \xrightarrow{0,25} 2,0 \xrightarrow{0,5} 5,0]$, a partição original em cada coordenada consiste em uma grade de 0,0 a₀ a 1,0 a₀, com espaçamento de 0,1 a₀, seguida de uma grade até 2,0 a₀ com espaçamento de 0,25 a₀, seguida de uma grade final até 5,0 a₀, com espaçamento de 0,5 a₀. Explicitamente:

 $\{0,0;\ 0,1;\ 0,2;\ 0,3;\ 0,4;\ 0,5;\ 0,6;\ 0,7;\ 0,8;\ 0,9;\ 1,0;\ 1,25;\ 1,5;\ 1,75;\ 2,0;\ 2,5;\ 3,0;\ 3,5;\ 4,0;\ 4,5;\ 5,0\}$

Além de grades que formam regiões retangulares no espaço de configurações, estudamos também grades incompletas. Como será discutido na Capítulo 4, podemos reduzir o número de pontos para a construção da grade considerando apenas os pontos necessários para a descrição dos canais da SEP⁴, já que muitas vezes não estamos interessados em

⁴Por "canal da SEP" entendemos uma das três das regiões do espaço de configurações que unem a região de interação dos três átomos e o fragmento "diatômica mais átomo" correspondente.

processos de fragmentação completa da molécula (isto é, os três átomos separados). Uma das vantagens deste sistema de coordenadas, que será discutida e explorada na Capítulo 4, é que as regiões do espaço de configurações que descrevem os canais é facilmente identificada e consiste em uma região que é a união de três partes retangulares, o que ainda torna possível a interpolação por *splines* tricúbicos.

3.4 Cálculos *ab initio* do sistema [H,S,F]

Os pontos *ab initio* para a construção da superfície de energia potencial [H,S,F] foram calculados com o programa Molpro [63], pelo método interação de configurações multir-referencial [39, 40], usando como funções de base um conjunto de qualidade quádrupla *zeta*.

A função de onda de referência escolhida consiste em uma função SA-CASSCF (*State-Averaged Complete Active Space Self-Consistent Field*) [64,65], cujos orbitais moleculares da valência (7 de simetria a' e 2 de simetria a'') foram otimizados para dois estados de simetria A' (cálculos realizados no grupo de ponto C_s) e um estado de simetria A'', com pesos iguais. Com 14 elétrons no espaço ativo, o número de funções de configuração de estado para as simetrias A' e A'' foram de 302 e 238, respectivamente. Os orbitais do caroço foram mantidos os mesmos de um cálculo Hartree-Fock anterior.

A função de onda final foi obtida realizando-se excitações simples e duplas sobre a função de referência de simetria A' descrita acima, nas quais as excitações duplas foram internamente contraídas. Com um espaço virtual de 200 orbitais, o número total de configurações contraídas nesta função de onda é de 1016282. Para a energia final, usada para a construção da SEP, consideramos a correção de Davidson com os coeficientes da referência relaxados.

As funções de base usadas são os conjuntos consistentes na correlação aug-cc-pVQZ [66, 67] para os átomos de hidrogênio e flúor e o conjunto aug-cc-pV(Q+d)Z [68], para o átomo de enxofre. Este último consiste em substituir as funções 3d pelas funções 4d no conjunto aug-cc-pVQZ. Esta mudança nos elementos Al-Ar, associada às mudanças equivalentes nos conjuntos com outros níveis de hierarquia, fornecem melhores resultados de convergência com o aumento da base e são recomendadas [68]. Este conjunto será denominado simplesmente por aVQZ ao longo desta tese.

A SEP obtida com estes cálculos é contínua em praticamente todo o espaço de configurações nucleares. Surgiram, no entanto, algumas descontinuidades na região próxima ao cruzamento entre o estado fundamental considerado e o estado que se atomiza nos estados $H(^{2}S_{g}) + S(^{3}P_{g}) + F(^{2}P_{u})$, na região linear F-H-S (veja discussão na Seção 4.2.1). Para alguns pontos desta região usamos a energia de cálculos CI sobre uma referência otimizada apenas para o estado fundamental, A'. Diversas tentativas foram realizadas para se determinar um conjunto de estados para a otimização da função de onda da referência válido para todo o espaço de configurações, bem como o ajuste dinâmico dos pesos dos estados no cálculo CASSCF [69]. Nenhuma destas tentativas forneceu SEPs completamente satisfatórias.

3.5 Cálculos vibracionais

Para a determinação precisa dos níveis vibracionais dos mínimos locais da SEP [H,S,F], foram empregados procedimentos que consideram efeitos além da tradicional aproximação harmônica. A primeira abordagem para descrever os níveis vibracionais consiste em considerar a função de onda vibracional para o estado $|lmn\rangle$ (tomando como exemplo o caso de uma molécula triatômica com três modos vibracionais) como produto de três funções que dependem das três coordenadas normais, Q_1 , $Q_2 \in Q_3$:

$$|lmn\rangle = \phi_l(Q_1)\phi_m(Q_2)\phi_n(Q_3) \tag{3.2}$$

de modo que o valor esperado do hamiltoniano seja estacionário para variações em primeira ordem nas funções ϕ , levando à solução de um conjunto de três equações acopladas. Este procedimento é análogo ao método de Hartree-Fock para estrutura eletrônica, mas sem a necessidade de considerar a antissimetrização da função de onda, já que não estamos trabalhando com partículas indistinguíveis. As funções ϕ são expressas em termos de uma base formada por funções harmônicas e a solução do sistema de equações acopladas também é realizada por um processo autoconsistente e por isto esta abordagem é conhecida como Vibrational Self-Consistent Field (VSCF) [70].

Seguindo a analogia com os métodos variacionais de estrutura eletrônica, os estados $|lmn\rangle$ obtidos com o método VSCF formam uma base "de muitas partículas", cujas combinações lineares podem ser usadas para determinar variacionalmente a função de onda dos vários estados vibracionais. Esta abordagem é denominada *Vibrational Configuration-Interaction* (VCI) [71]. Estes cálculos foram realizados com o programa MULTIMODE [72].

Capítulo 4

Resultados e Discussão

Neste capítulo estudaremos os resultados da validação do procedimento proposto para o cálculo de superfícies de energia potencial e sua aplicação para a construção da SEP [H,S,F].

Mostraremos como a disposição dos pontos usados como nós na interpolação influencia na qualidade da SEP. Além do estudo da precisão dos cálculos de dinâmica obtidos com este método, verificamos também uma interessante propriedade do sistema de coordenadas empregado: ele engloba de maneira natural os casos colineares e generaliza os gráficos bidimensionais de SEPs com os quais estamos acostumados, mas que não oferecem uma visualização completa da SEP. A análise destes gráficos, além de nos fornecer visão e intuição sobre a reação química, nos ajuda também a selecionar os nós da interpolação.

Com base nas conclusões deste processo de validação, propomos uma SEP global para o sistema [H,S,F] que pode ser usada para cálculos precisos de dinâmica química. Os dados estruturais, vibracionais e energéticos são bem reproduzidos e cálculos de dinâmica para a colisão F + HS nos mostram dois possíveis mecanismos para a reação F + HS \longrightarrow S + FH, com participações distintas com a variação da energia.

4.1 Análise das grades para *splines* tricúbicos

4.1.1 A reação $Cl + H_2 \longrightarrow HCl + H$

A reação $Cl + H_2 \longrightarrow HCl + H$ foi estudada por dinâmica quântica por Skouteris e colaboradores [62], usando a superfície de energia potencial construída por Bian e Werner [73]. Para este sistema, estudamos as SEPs obtidas por diversas grades, descritas na Tabela 4.1 e apresentadas na Figura 4.1. As propriedades dinâmicas que usamos nesta comparação foram a probabilidade de reação e a seção de choque de reação em função do nível rotacional do produto HCl. Os parâmetros do cálculo de dinâmica e as energias usadas foram

Nomo	Deserição	N poptos
	Descrição	n pontos
Grade 1	$[0,0 \xrightarrow{0,5} 7,5]$	4050
Grade 2	$[0,0 \xrightarrow{0,5} 15,0]$	29700
Grade 3	$[0,0 \xrightarrow{0,25} 5,0]$	9200
Grade 4	$[0,0 \xrightarrow{0,25} 7,5]$	29700
Grade 5	$[0,0 \xrightarrow{0,25} 3,0 \xrightarrow{0,5} 7,5]$	10584
Grade 6	$[0,0 \xrightarrow{0,25} 3,0 \xrightarrow{0,5} 15,0]$	50544
Grade 7	$[0,0 \xrightarrow{0,2} 5,0]$	17500
Grade 8	$[0,0 \xrightarrow{0,2} 5,0 \xrightarrow{0,5} 7,5]$	29700
Grade 9	$[0,0 \xrightarrow{0,15} 5,0]$	42772
Grade 10	$[0,0 \xrightarrow{0,15} 1,5 \xrightarrow{0,5} 7,5]$	12100
Grade 11	$[0,0 \xrightarrow{0,1} 1,0 \xrightarrow{0,5} 5,0]$	6804
Grade 12	$[0,0 \xrightarrow{0,1} 1,0 \xrightarrow{0,5} 7,5]$	13754
Grade 13	$[0,0 \xrightarrow{0,1} 1,5 \xrightarrow{0,5} 7,5]$	21870
Grade 14	$[0,0 \xrightarrow{0,1} 1,0 \xrightarrow{0,25} 2,0 \xrightarrow{0,5} 7,5]$	17500
Grade 15	$[0,0 \xrightarrow{0,1} 1,0 \xrightarrow{0,25} 3,0 \xrightarrow{0,5} 7,5]$	21870
Grade 16	$[0,0 \xrightarrow{0,1} 1,0 \xrightarrow{0,3} 3,1 \xrightarrow{0,4} 3,5 \xrightarrow{0,5} 7,5]$	19604

Tabela 4.1: Descrição das grades empregadas no estudo da reação $Cl + H_2$.

as mesmas descritas em [62].

Inicialmente verifiquemos a precisão dos resultados obtidos para a probabilidade acumulada de reação. A Figura 4.2 compara a probabilidade de reação calculada com a superfície original (pontos pretos) com a calculada usando-se as interpolações sobre as grades descritas acima. Os gráficos foram agrupados de acordo com o menor espaçamento entre os pontos, a fim de facilitar a visualização e a análise. Notamos claramente como os resultados fornecidos pelas interpolações sobre as grades 1 e 2 (Figura 4.2a) são insatisfatórios. Estas grades possuem pontos muito espaçados e, mesmo que estes se estendam até altos valores das coordenadas (R = 15,0, para a grade 2), a probabilidade de reação obtida é muito diferente da "exata".

Já para as grades de 3 a 6, observamos uma melhora significativa na probabilidade de reação calculada. A variação da probabilidade de reação com o aumento da energia é bem reproduzida, apesar da grande quantidade de picos nas curvas obtidas com as superfícies interpoladas. Estas possuem o espaçamento de 0,25 a₀ no começo da grade. Notamos uma melhora significativa quando diminuímos este espaçamento para 0,2 a₀ ou para 0.15 a₀, cujos resultados são apresentados nas Figuras 4.2c e 4.2d.

É interessante analisar as diferenças entre os valores descritos até agora e relacioná-



Figura 4.1: Grades empregadas para a interpolação da SEP para a reação $Cl + H_2$.

los com a distribuição dos pontos nas grades. Observemos na tabela 4.1 que as grades 2, 4 e 8 possuem a mesma quantidade de pontos, 29700. Os resultados obtidos com as respectivas interpolações, no entanto, são bem diferentes. No caso da grade 2, para a qual os pontos estão dispostos uniformemente até altos valores da coordenada, o resultado é muito ruim e a probabilidade de reação não reproduz em nada o comportamento obtido com a SEP original. Já a grade 4 possui pontos separados com a metade do espaçamento usado na grade 2, mas seu alcance também foi reduzido à metade. A probabilidade de reação obtida com esta é muito superior à primeira, e podemos notar que o formato geral da curva reproduz qualitativamente o valor "exato". Porém, a curva mostra uma série de picos e oscilações que não estão presentes na curva original.

A grade 8 possui mesmo alcance da grade 4, mas os pontos foram concentrados para valores mais baixos das coordenadas, como podemos observar na Figura 4.1. A probabilidade de reação obtida com esta é muito semelhante à original, diferindo mais para valores mais baixos de energia. Ainda existe uma oscilação espúria, mas muito menos pronunciada que a obtida com a grade 4.

Outra verificação interessante é a comparação entre os resultados obtidos com as grades 4 e 5. Pela Figura 4.2b observamos que a probabilidade de reação para estas duas grade são praticamente idênticas. A grade 4, no entanto, possui quase o triplo de pontos que a grade 5, cuja separação é mantida baixa apenas até 3.0 a_0 . Isto indica que grades com alta densidade de pontos para valores altos da coordenada não fornecem melhores resultados

de dinâmica. Porém, analisando a sequência das figuras, os resultados vão melhorando com a diminuição do espaçamento entre os pontos para valores baixos da coordenada. Esta conclusão será racionalizada nos próximos parágrafos.

Outro defeito diz respeito às pequenas oscilações da probabilidade de reação, observadas principalmente para as grades 7 e 9 (e em menor medida para as grades 11 e 12, que ainda serão discutidas). O comportamento geral das curvas obtidas com as grades 7 e 8 é o mesmo, mas a primeira apresenta estas pequenas oscilações. Já a comparação entre as grades 9 e 10, apesar de o comportamento geral da probabilidade de reação obtida com a grade 9 ser superior ao obtido com a grade 10, esta última não apresenta tais pequenas oscilações espúrias. Como as grades 7 e 9 têm um alcance menor que as grades 8 e 10, isto sugere que, apesar de o comportamento global da probabilidade de reação ser controlado pela densidade de pontos no começo da grade, o alcance desta influencia em detalhes mais sutis das propriedades dinâmicas da reação química.

Visualização da superfície nas coordenadas de Pekeris

Antes de prosseguir com a análise dos resultados obtidos com as outras grades, achamos conveniente mudar o tópico da discussão a fim de racionalizar os resultados discutidos até aqui. Vamos analisar alguns gráficos da SEP nas coordenadas de Pekeris e ver como estão dispostas as principais características da SEP. Um dos tipos de gráficos de SEPs mais conhecidos são as curvas de nível de uma das seções colineares da superfície, bem como sua versão tridimensional. A Figura 4.3 mostra este tipo de gráfico para a SEP da reação $Cl+H_2 \longrightarrow HCl+H$. É claro, porém, que esta é apenas uma região muito pequena de toda a SEP, que é função de três coordenadas, enquanto que estes gráficos mostram apenas a variação de duas delas. Não é possível generalizar o gráfico da Figura 4.3b para as três coordenadas, já que isto necessitaria de quatro eixos. O uso das coordenadas de Pekeris, no entanto, fornece uma maneira natural de generalizar o gráfico de curvas de níveis, Figura 4.3a, para três dimensões.

Um gráfico com as superfícies de nível da SEP pode ser criado nas coordenadas de Pekeris. Como apontado na seção 2.3, as regiões colineares correspondem às coordenadas com um dos valores iguais a zero. Assim, um gráfico deste tipo possui as curvas de nível das regiões colineares nos três planos definidos pelos eixos, como mostra a figura 4.4, e a Figura 4.3a é claramente vista como a intersecção deste gráfico com o plano $R_H = 0$. Como esperado, planos $R_H = 0$ e $R_{H'} = 0$ são iguais, pois correspondem às configurações lineares equivalentes Cl-H-H' e Cl-H'-H, respectivamente. Já o plano $R_{Cl} = 0$ corresponde à configuração H'-Cl-H.

As regiões não colineares da SEP podem ser visualizadas com as superfícies de nível



Figura 4.2: Probabilidade acumulada de reação para a reação $Cl+H_2 \longrightarrow HCl+H$, com J = 0, usando a SEP original e as interpolações estudadas.



Figura 4.3: Região colinear Cl–H–H da SEP [Cl,H₂]: curvas de nível (a) e superfície tridimensional (b).



Figura 4.4: Curvas de nível das regiões colineares para a SEP $[{\rm Cl},{\rm H}_2],$ nas coordenadas de Pekeris.

completas. A Figura 4.5 mostra tais superfícies de nível para seis diferentes energias¹. A Figura 4.5a, por exemplo, mostra as superfícies que possuem energia constante igual a 0,005 hartree (o zero de energia é a energia do limite $\text{Cl} + \text{H}_2(r_e)$). O interior destas superfícies corresponde às regiões com energia inferior a 0,005 hartree e fica claro que, classicamente, uma colisão $\text{Cl} + \text{H}_2$ cuja energia total é inferior a esta não será reativa: trajetórias com energia inferior a este valor não saem da região definida por estas superfícies.

Para que uma reação ocorra, a energia total deve ser suficientemente alta para que a superfície de nível correspondente conecte as regiões dos canais dos reagentes e dos produtos. Esta situação pode ser vista na Figura 4.5b, que mostra a superfície de nível para a energia 0,0125 hartree. Esta energia está muito próxima à energia dos estados de transição, que podem ser facilmente localizados neste gráfico, e possuem configuração colinear.

A Figura 4.5d mostra a superfície de nível para a energia de 0,035 hartree, próxima à energia do estado de transição colinear H–Cl–H'. Com este gráfico fica clara a visualização de por que apenas colisões com energia total superior a esta podem levar à reação H' + HCl \rightarrow H + H'Cl por um mecanismo de abstração direta. As figuras 4.5e e 4.5f mostram as superfícies de nível para as energias 0,075 e 0,125 hartree. Estas energias mais altas possuem topologias semelhantes e mostram a barreira repulsiva (superfícies internas) e o limite para a atomização (superfícies externas).

Estas superfícies de nível, juntamente com as das várias outras energias, devem ser imaginadas encaixadas em um mesmo gráfico, e dão uma boa visão global da SEP completa. A Figura 4.6 mostra algumas delas, omitindo algumas regiões para facilitar a visualização, e podemos observar várias características da SEP: a superfície central no fundo, em verde, corresponde a uma superfície de nível na parede repulsiva da SEP, com energia de 0,125 hartree; a região central da SEP possui alta energia, o que pode ser visto no "buraco" central da superfície de nível em preto (energia de 0,035 hartree), bem como nas superfícies de nível das Figuras de 4.5a a 4.5d, ficando claro a ausência de um mínimo local nesta região; podemos notar, em cada um dos três canais, camadas planas e paralelas encaixadas. Nestas regiões a SEP é efetivamente função de apenas uma coordenada, a distância internuclear da diatômica; as superfície de nível mais externas, como a em verde, estão na região do platô de atomização e ficam cada vez mais espaçadas.

¹Este tipo de gráfico foi esboçado por Davidson para a reação $H + H_2$ [48], mas não foi amplamente usado. Gráficos com superfícies de nível para ilustrar a SEP global são escassos na literatura (veja [74] para um exemplo), mas durante esta tese eles provaram ser uma ferramente muito útil na análise dos resultados.



Figura 4.5: Superfícies de nível para da SEP $[\rm Cl, \rm H_2]$ para as energias (a) 0,005, (b) 0,0125, (c) 0,02, (d) 0,035, (e) 0,075 e (f) 0,125 hartree, em relação à energia do limite $\rm Cl+H_2(r_e)$



Figura 4.6: Algumas superfícies de nível encaixadas da SEP [Cl,H₂], para as energias 0,005, 0,02, 0,035 e 0,125 hartree.

Mais sobre a dinâmica da reação

Com a visualização de como a superfície global é representada nas coordenadas de Pekeris, é possível racionalizar algumas das comparações dos resultados de dinâmica quântica realizados com diferentes grades. Primeiramente, fica claro qual a região do espaço de configurações com maiores variações da superfície de energia potencial. Neste sistema, para a distância de 7,5 a_0 entre diatômica e átomo, as superfícies de nível já se tornam planas como consequência de a interação entre estes dois fragmentos já ser desprezível. Assim, não há melhora nos cálculos de dinâmica ao usar grades com alto alcance.

A superioridade dos resultados obtidos com a grade 8 em relação à grade 4, como discutido acima, é clara a partir da inspeção dos gráficos. A região de interação entre os três átomos ocorre na região central do gráfico, a região cujos valores das coordenadas são mais baixos. Ao concentrar aí os pontos, a grade 8 prioriza esta região. O fato de a grade 8 possuir pontos mais escassos para distâncias superiores à 5,0 a_0 não faz tanta diferença, já que esta região não influencia na reação em si, apenas na propagação dos fragmentos. A descrição desta região pode influenciar no cálculo da distribuição rotacional dos produtos e da dependência da reatividade com os estados rovibracionais da diatômica reagente, mas não tanto na probabilidade acumulada de reação.

E interessante também comparar os resultados obtidos com as grades 8 e 10. A curva obtida com a grade 8 é próxima da curva "exata" para valores mais altos de energia, enquanto que a curva obtida com a grade 10 descreve melhor a região com valores mais baixos de energia. Pelas Figura 4.1 e Tabela 4.1, notamos que a grade 8 possui pontos espaçados de 0,2 a_0 até valores de 5,0 a_0 . Já a grade 10 possui uma concentração um pouco maior de pontos no começo da grade (0,15 a_0), mas o alcance desta alta concentração não é muito grande, apenas até 1,5 a_0 .

Lembremos que o estado de transição da reação é colinear, o que significa que está nos planos $R_H = 0$ e $R_{H'} = 0$ e, como discutido, é facilmente localizado na Figura 4.5b. Trajetórias de reações que ocorrem a baixas energias devem passar próximo a este estado de transição, e então uma alta densidade de pontos próximo destes planos (para valores baixos da coordenada) deve fornecer bons resultados (como a grade 10). Por outro lado, se a energia é alta, deve haver uma quantidade razoável de trajetórias que não passam tão próximo deste estado de transição, mas que "exploram" regiões da SEP com valores mais altos das coordenadas. Assim, para uma boa descrição destas trajetórias é interessante uma grade que tenha alta densidade de pontos para valores mais altos das coordenadas (como a grade 8).

A grade 9 corrobora esta análise. Esta possui a mesma densidade de pontos que o começo da grade 10 (pontos espaçados de $0,15 a_0$), mas até 5,0 a_0 , como a grade 8. Pela Figura 4.2d, notamos que a grade 9 fornece resultados próximos aos valores obtidos com

a SEP original para toda a faixa de energia estudada.

Esta análise foi realizada pensando-se em trajetórias sujeitas a estas superfícies, mas a conclusão é a mesma ao se pensar no processo quântico. A função de onda determinada por um cálculo de espalhamento quântico com energia E_0 tem um comportamento oscilatório nas regiões com energia $E < E_0$ e um comportamento de decaimento exponencial para energias $E > E_0$. Assim, a função de onda para a energia $E_0 = 0,02$ hartree, por exemplo, é muito mais influenciada pela SEP na região interna da superfície de nível representada na Figura 4.5c.

Com estas observações, é visível o tipo de grade que deve ser usada na interpolação de uma SEP para este sistema. Ela deve possuir alta concentração de pontos para valores mais baixos de coordenadas, um alcance que cubra a região central e uma parte dos "braços" que formam os canais reativos (7,5 a_0 parece ser um bom valor). É interessante também que haja uma razoável concentração de pontos para valores intermediários das coordenadas, necessários para os cálculos com energias mais altas. As grades 15 e 16 foram construídas com base nestas observações, cujos resultados são apresentados na Figura 4.7. Também são apresentadas as curvas para as grades 11-14, que também possuem alta concentração de pontos para valores baixos das coordenadas (0,1 a_0), mas falham em alguns aspectos nas outras propriedades sugeridas.

É nítida a concordância da probabilidade acumulada de reação calculada com as interpolações sobre as grades 15 e 16 com a obtida com a superfície "exata". O desvio quadrático médio para estas duas grades e para os quatro valores de J apresentados não passa de 0,01. As curvas obtidas com as grades 11 e 12, apesar de apresentarem o comportamento da curva "exata", são incapazes de fornecer resultados precisos, mostrando a importância dos pontos com concentração razoável nas regiões intermediárias da coordenada.

As grades 13 e 14 já exploram um pouco mais os valores intermediários da coordenada, uma com pontos bem próximos até $1,5 a_0$ e a outra com um espaçamento moderado até $2,0 a_0$. A probabilidade de reação obtida já é muito melhor, diferindo pouco em relação à curva "exata". Para estas duas grades verificamos novamente o reflexo de pontos concentrados no começo da grade e pontos mais espaçados: a grade 13 fornece resultados melhores para energias mais baixas, enquanto que a grade 14 fornece melhores resultados para energias mais altas.

Análise da distribuição rotacional

Até aqui examinamos apenas a influência da escolha dos nós da interpolação na probabilidade acumulada de reação. No entanto, informações mais detalhadas podem ser obtidas de cálculos de dinâmica química e estas devem ser ainda mais sensíveis às variações da



Figura 4.7: Probabilidade acumulada de reação para a reação $Cl + H_2 \longrightarrow HCl + H$, com J de 0 a 3, usando a SEP original e as interpolações sobre as grades 11-16.

superfície de energia potencial, como a distribuição rotacional dos produtos. As Figuras 4.8 e 4.9 mostram a distribuição rotacional do HCl para as grades 13-16, que forneceram os melhores resultados de probabilidade acumulada de reação².

Se pelos gráficos da Figura 4.7 a deficiência dos resultados obtidos com as grades 13 e 14 não era muito visível, aqui ela é clara. As distribuições obtidas com as grades 13 e 14 possuem magnitudes semelhantes às da original, mas as curvas são muito diferentes, principalmente para a grade 14. As obtidas com as grades 15 e 16, por outro lado, apresentam o mesmo comportamento, reproduzindo o valor de j' máximo em praticamento todos os casos. A magnitude da seção de choque, no entanto, não é perfeitamente atingida. Para a energia de colisão de 4,25 kcal mol⁻¹ e j = 1, por exemplo, o valor obtido com as superfícies interpoladas é de cerca de dois terços o valor obtido com a superfície original.

Diversos testes foram realizados com grades mais densas, mas em todos os casos as curvas para a distribuição rotacional se assemelharam às obtidas para as grades 15 e 16. Este desvio na magnitude pode ser considerado como um erro intrínseco da aproximação por *splines*.

Interpolação apenas sobre pontos relevantes

No processo de construção do *spline* tricúbico, usamos diversos pontos em regiões da SEP que não têm influência nas reações do tipo $A + BC \longrightarrow B + CA$ (C + AB), como o platô de atomização. Não será possível realizar uma interpolação apenas nos pontos relevantes ao processo reativo? Dessa maneira economizamos tempo computacional (pois não realizaremos diversos cálculos *ab initio*), apesar de a SEP construída dessa maneira não descrever as regiões irrelevantes à reação. O problema de desconsiderar uma região dessa maneira é que a região onde a interpolação será realizada deixa de ser retangular, condição que ressaltamos na seção 2.3.

No entanto, nas figuras 4.4, 4.5 e 4.6 observamos claramente uma característica interessante das coordenadas de Pekeris: os canais que levam aos fragmentos são regiões que seguem paralelas aos eixos coordenados. Internamente a estas faixas está a parede repulsiva da SEP e fora destas está a região do limite de atomização. Se considerarmos apenas os pontos na região interna às superfícies ilustradas na Figura 4.10, a região obtida é composta por três regiões retangulares (os três canais da SEP) direcionadas ao longo dos eixos coordenados. Em uma região deste tipo também é simples realizar um *spline* tricúbico. Os *spline*s parciais em cada direção são realizados apenas sobre os pontos presentes na grade e os coeficientes são obtidos pelas derivadas da mesma maneira que a usada para uma região retangular.

 $^{^{2}}$ Para as outras grades, a probabilidade de reação é tão distante da "exata" que não faz sentido analisar para elas a distribuição rotacional, que possui uma estrutura muito mais fina.



Figura 4.8: Distribuição rotacional do produto da reação $\text{Cl}+\text{H}_2(v=0, j) \longrightarrow \text{H}+\text{HCl}(v=0, j')$, para a energia de colisão de 4,25 kcal mol⁻¹, com (a) j = 0, (b) j = 1, (c) j = 2, (d) j = 3 e (e) j = 4.



Figura 4.9: Distribuição rotacional do produto da reação $\text{Cl}+\text{H}_2(v=0,j) \longrightarrow \text{H}+\text{HCl}(v=0,j')$, para a energia de colisão de 5,85 kcal mol⁻¹, com (a) j = 0, (b) j = 1, (c) j = 2 e (d) j = 3.



Figura 4.10: Superfícies que delimitam a região do espaço de configurações nucleares que contém a região de interação dos três átomos, a região central, e os canais reativos, os "braços" desta região.



Figura 4.11: Probabilidade acumulada de reação para a reação $Cl + H_2 \longrightarrow HCl + H$, com as grades 5, 8, 10 e 15, nas suas versões "Grade completa", usando todos os nós para a interpolação, e "canais", usando apenas os pontos relevantes aos canais de reação.



Figura 4.12: Distribuição rotacional do produto da reação $Cl + H_2(v = 0, j) \longrightarrow H + HCl(v = 0, j')$, para a energia de colisão de 4,25 kcal mol⁻¹, com (a) j = 0, (b) j = 1, (c) j = 2, (d) j = 3 e (e) j = 4. Comparação com a versão "canais" para a grade 15.



Figura 4.13: Distribuição rotacional do produto da reação $\text{Cl} + \text{H}_2(v = 0, j) \longrightarrow \text{H} + \text{HCl}(v = 0, j')$, para a energia de colisão de 5,85 kcal mol⁻¹, com (a) j = 0, (b) j = 1, (c) j = 2 e (d) j = 3. Comparação com a versão "canais" para a grade 15.

Esta região é definida pela distância entre cada plano da superfície e o plano coordenado paralelo correspondente, indicado na Figura 4.10 pelo parâmetro d. A princípio, pode-se usar diferentes valores de d para cada canal da SEP, mas optamos por usar um único valor para simplificar a análise. A Figura 4.11 apresenta a comparação entre a probabilidade acumulada de reação calculada com grades completas (em vermelho) e com interpolação apenas sobre os canais, para d = 3,0 a₀ (em verde) e d = 4,0 a₀ (em azul hachurado). Para a grade 5 existe um desvio considerável na curva obtida para energias entre 0,56 e 0,6 eV, mas o comportamento geral é bem reproduzido. Para a grade 10 também notamos um pequeno desvio para a interpolação com d = 3,0 a₀, mas bem menor que o encontrado na grade 5.

Porém, para as grades 8 e 15, bem como para a interpolação com d = 4,0 a₀ sobre a grade 10, observamos uma excelente concordância com o resultado obtido sobre a grade completa. As curvas obtidas com as grades apenas sobre os canais coincidem perfeitamente com as calculadas com as grades completas correspondentes. Observamos esta excelente concordância também para a distribuição rotacional, apresentada nas Figuras 4.12 e 4.13.

4.1.2 A reação $F + HD \rightarrow HF + D(DF + H)$

A superfície de energia potencial $[F,H_2]$ foi, e continua sendo, muito explorada em cálculos de dinâmica química [75–82]. As reações com as diversas variações isotópicas são uma das referências históricas mais importantes em experimentos de feixes moleculares cruzados [83,84] e a concordância das previsões teóricas para estas reações é citada como uma das grandes conquistas da química computacional [54]. Faremos uma análise semelhante à realizada para a reação $Cl + H_2 \longrightarrow HCl + H$. Como estes sistemas são isovalentes, as SEPs devem ter características semelhantes e, portanto, não faremos uma análise tão detalhada como a realizada da seção 4.1.1. A reação F + HD, porém, apresenta dois possíveis produtos e uma de suas características mais notáveis é a existência de um pico de ressonância para a reação $F + HD(v = 0, j = 0) \longrightarrow HF + D$, para energias de colisão próximas a 0,5 kcal mol⁻¹, observado experimentalmente [81]. É interessante saber como o método proposto reproduz este tipo de resultado.

Consideramos cinco grades diferentes, representadas nas Tabela 4.2 e Figura 4.14, com interpretação idêntica à realizada na seção anterior, e seis interpolações diferentes. As cinco primeiras consistem em interpolações completas sobre as grades definidas e a sexta é uma versão "apenas canais" da grade 5, com largura d = 2.5 a₀.

A Figura 4.15 apresenta as probabilidades acumuladas de reação para estas interpolações, juntamente com a probabilidade acumulada obtida com a SEP original. Para a reação $F + HD \longrightarrow DF + H$ (Figuras 4.15a e 4.15b) o comportamento geral é bem reproduzido. A grade 1, que possui o maior espaçamento entre os pontos para valores mais

Nome	Descrição	N pontos
Grade 1	$[0,0 \xrightarrow{0,2} 3,0 \xrightarrow{0,25} 5,0 \xrightarrow{0,5} 7,5]$	24304
Grade 2	$[0,0 \xrightarrow{0,15} 3,0 \xrightarrow{0,25} 5,0 \xrightarrow{0,5} 7,5]$	39204
Grade 3	$[0,0 \xrightarrow{0,1} 1,0 \xrightarrow{0,2} 2,0 \xrightarrow{0,25} 5,0 \xrightarrow{0,5} 7,5]$	35840
Grade 4	$[0,0 \xrightarrow{0,1} 2, 0 \xrightarrow{0,5} 7, 5]$	32675
Grade 5	$[0,0 \xrightarrow{0,1} 1,5 \xrightarrow{0,25} 2,0 \xrightarrow{0,5} 7,5]$	24304
Grade 5 (canais $2,5$)	$[0,0 \xrightarrow{0,1} 1,5 \xrightarrow{0,25} 2,0 \xrightarrow{0,5} 7,5]$ -[canais 2,5]	17604

Tabela 4.2: Descrição das grades empregadas no estudo da reação F + HD.



Figura 4.14: Grades empregadas para a interpolação da SEP para a reação F + HD.

baixos da coordenada, difere um pouco mais que as outras. A interpolação sobre a grade 2 já apresenta resultados bem superiores, apesar de também desviar do comportamento "exato" para valores um pouco mais altos de energia, como mostram as regiões ampliadas.

As outras grades, com espaçamento entre os pontos para valores baixos da coordenada de $0,1 a_0$, apresentaram resultados muito mais próximos do obtido com a SEP original. Os resultados obtidos com as grades 4 e 5 são praticamente indistinguíveis enquanto que a curva obtida com a interpolação sobre a grade 3 está muito próxima da "exata", praticamente coincidindo para baixas energias. Toda esta análise está em completo acordo com as conclusões obtidas na seção 4.1.1, onde vimos que pontos mais concentrados nas regiões com baixo valor das coordenadas produzem interpolações mais apropriadas aos cálculos de dinâmica.

Para a reação $F + HD \longrightarrow HF + D$ o comportamento das várias interpolações é um pouco diferente. As probabilidades de reação são apresentadas nas Figuras 4.15c e 4.15d e observamos o pico de ressonância para energia total em cerca de 0,255 eV, tanto para J = 0 quanto para J = 1. As grades 1 e 2 forneceram picos de ressonância mais intensos e deslocados para valores mais altos de energia. Porém, para a grade 3, que forneceu os melhores resultados para a reação $F + HD \longrightarrow DF + H$, o pico obtido também não está com boa concordância em relação ao valor exato. O pico de ressonância é melhor descrito com as grades 4 e 5, que possuem um alcance um pouco maior dos pontos com espaçamento de 0,1 a₀.

Este comportamento é explicado pelo fato de a SEP [F,H,H] possuir, além do estado de transição colinear análogo ao da SEP [Cl,H,H], dois pontos de sela com geometria angular e um mínimo de van der Waals [81,85]. A Figura 4.16 apresenta o gráfico das curvas de nível das regiões colineares (Figura 4.16a) e as superfícies de nível para as energias 0,0495, 0,05 e 0,0525 hartree. Na Figura 4.16d podemos observar os dois pontos de sela angulares, que correspondem aos pontos que unem os canais H + HF (canais paralelos aos eixos R_H) com o canal F + H₂ (canal paralelo ao eixo R_F). Além disso, o canal de entrada apresenta um mínimo de van der Waals em uma geometria angular, como mostra a Figura 4.16b. Os cálculos por dinâmica quântica dependente do tempo realizados por Skodje e colaboradores [81] mostraram que o pico de ressonância em questão é resultado do tunelamento através desta barreira com geometria angular e que o poço de van der Waals desempenha papel fundamental durante o processo reativo. Assim, as grades 4 e 5, que possuem um alcance um pouco maior dos pontos separados por 0,1 a₀, reproduzem melhor esta característica desta reação química, pois cobrem melhor estas regiões da SEP.



Figura 4.15: Probabilidades acumuladas para as reações $F + HD \longrightarrow DF + H$ ((a) para J = 0 e (b) para J = 1), e $F + HD \longrightarrow HF + D$ ((c) para J = 0 e (d) para J = 1).



Figura 4.16: Curvas de nível nas regiões colineares e algumas superfícies de nível para a SEP $[F,H_2]$. Energias em relação ao canal de menor energia, H + HF.

Cálculos de trajetórias

Investigaremos brevemente quão reprodutíveis são os resultados de dinâmica de reação obtidos por trajetórias clássicas, usando as grades já descritas. A reação F+HD foi estudada por cálculos de trajetórias quase clássicas por Aoiz e colaboradores [76], e seus resultados estão em excelente concordância com a caracterização experimental. Além disso, com a análise da função de opacidade e de trajetórias individuais foi possível relacionar aspectos da dinâmica da reação com características da SEP. A importância deste tipo de estudo nos faz perguntar se estas quantidades podem ser bem reproduzidas a partir de superfícies obtidas por *splines* tricúbicos.

Os estudos de Sathyamurthy e Raff [8] sugerem que as trajetórias individuais não serão reprodutíveis com as superfícies interpoladas, mas apenas quantidades macroscopicamente mensuráveis, como a seção de choque, obtidas através de médias sobre várias trajetórias. Contrário às nossas expectativas iniciais, escolhendo as condições iniciais aleatoriamente obtivemos, em muitos casos, boa reprodutibilidade de trajetórias individuais. A Figura 4.17 mostra as trajetórias nas coordenadas de Pekeris de alguns destes testes, juntamente com a superfície de nível para a energia de 0,525 hartree. As trajetórias calculadas com a superfície original é apresentada em preto e as calculadas com a superfície interpolada em vermelho. Nestes teste usamos sempre a interpolação sobre a grade 5.

Várias trajetórias calculadas seguem o comportamento a apresentada na Figura 4.17a. A diferença entre as duas trajetórias é quase imperceptível. É claro que, se este padrão for seguido pela maioria das trajetórias, a dinâmica da reação calculada por trajetórias quase clássicas sobre a superfície interpolada reproduzirá perfeitamente os resultados obtidos com a superfície exata.

As trajetórias calculadas com superfícies interpoladas mostradas nas Figuras 4.17b, 4.17c e 4.17d se desviam um pouco das trajetórias obtidas com as superfícies originais correspondentes, mas levam ao mesmo canal. Além disso, as trajetórias se diferenciam apenas por uma fase no movimento vibracional dos produtos e isto não deve trazer problemas com relação à distribuição da energia nos produtos.

A Figura 4.17e mostra trajetórias que terminam no mesmo canal (não reativas, neste caso) mas com pontos finais bem diferentes, cujas distribuições energéticas entre translação, vibração e rotação também são, provavelmente, bem diferentes. O caso mais dramático é mostrado na Figura 4.17f, no qual as trajetórias obtidas com as superfícies original e interpolada levam a produtos distintos.

Propriedades da dinâmica da reação química, obtidas como médias sobre diversas trajetórias, serão melhores reproduzidas com superfícies interpoladas quanto menor for a proporção de trajetórias que desviem muito das originais, como as mostradas nas Figuras 4.17e e 4.17f. A Figura 4.18 apresenta a função de opacidade para as energia totais de



Figura 4.17: Algumas trajetórias para a reação F + HD. As trajetória em preto correspondem às obtidas com a superfície original e as em vermelho com a superfície interpolada com a grade 5.

0,29, 0,32 e 0,38 eV³ e a seção de choque para a reação F + HD (v = 0, j = 0), calculadas por trajetórias clássicas, usando a superfície original e as várias interpolações já descritas para esta SEP.

Os valores de função de opacidade obtidos com a grade 1 são bem diferente dos obtidos com a SEP original e, para a grade 2, apenas o comportamento qualitativo da função de opacidade é reproduzido. Para esta interpolação, os desvios em relação ao valor "exato" ocorrem principalmente para baixos valores de parâmetro de impacto.

Os cálculos realizados com as interpolações 3, 4 e 5 reproduzem muito bem os valores de função de opacidade para o canal DF + H. Para os valores mais altos de energia existe apenas uma pequena discrepância para parâmetros de impacto mais baixos. A situação é um pouco mais drástica para o canal HF + D.

Para a energia de 0,29 eV, a função de opacidade calculada com as grades 4 e 5 é bastante subestimada para parâmetros de impacto entre 0,7 e 2,0 a₀, enquanto que a curva obtida com a grade 3 não fornece bons resultados mesmo para parâmetros de impacto mais baixos. A função de opacidade calculada com as grades 3, 4 e 5 também é subestimada para a energia de 0,32 eV.

Para a energia de 0,38 eV, a função de opacidade "exata" para a reação F+HD \rightarrow HF+ D é quase nula para valores baixos de parâmetro de impacto, mas apresenta um máximo em cerca de 2,0 a₀. Este máximo é bem reproduzido para as grades 4 e 5, mas a função de opacidade para valores mais baixos de parâmetro de impacto é superestimada. As curvas obtidas com as grades 1 e 2 são particularmente ruins e não mostram esta característica da função de opacidade.

Toda esta análise para a função de opacidade é refletida no valor da seção de choque. Notamos que a seção de choque da reação F + HD (v = 0, j = 0) $\longrightarrow HF + D$ é subestimada nos cálculos com as grades 3, 4 e 5 para energias inferiores a 0,34 eV. Para a energia de 0,38 eV, apesar da diferença na função de opacidade para baixos valores de parâmetro de impacto para as grades 3, 4 e 5, sua consequência na seção de choque é baixa, já que a influência das trajetórias na função de opacidade aumenta com o quadrado do parâmetro de impacto (ver discussão da Equação 3.1). Para a reação F + HD (v = 0, j = 0) $\longrightarrow DF + H$, as pequenas diferenças na função de opacidade para baixos valores de parâmetro de impacto não acarretam em grandes discrepâncias na seção de choque.

Por estes cálculos de trajetórias, observamos ainda que as interpolações sobre as grades 3, 4 e 5 (tanto com a grade completa quanto com a grade apenas sobre os canais) fornecem resultados praticamente idênticos de seção de choque. Os valores obtidos com a grade 2 desviam um pouco do valor "exato" para o canal HF + D, mas o comportamento da curva é bem reproduzido.

³Correspondem às energias de colisão de 58,6, 85,9 e 148,0 meV, estudadas na referência [76].


Figura 4.18: Função de opacidade para as reações (a) F + HD (v = 0, j = 0) $\longrightarrow HF + D$ e (b) F + HD (v = 0, j = 0) $\longrightarrow DF + H$, para a energias de 0,29, 0,32 e 0,38 eV.



Tabela 4.3: Descrição das grades empregadas no estudo da SEP [H,O,Cl].

Figura 4.19: Grades empregadas para a interpolação da SEP para a reação O + HCl.

4.1.3 A reação $O(^{1}D) + HCl \rightarrow H + OCl(Cl + HO)$

Nesta seção analisaremos o comportamento das reações $O(^{1}D) + HCl \longrightarrow Cl + HO$ e $O(^{1}D) + HCl \longrightarrow H + ClO$ frente a diferentes grades para a interpolação da SEP [H,O,Cl]. Superfícies de energia potencial para este sistema foram construídas por Peterson e colaboradores [86–89], inclusive para um dos estados excitados [89]. Realizamos cálculos da probabilidade de reação, para os mesmos valores de energias usadas em [88]⁴.

A Figura 4.20 apresenta o gráfico das regiões colineares da SEP [H,O,Cl] nas coordenadas de Pekeris e algumas superfícies de nível desta SEP. A posição da espécie HOCl, mínimo global, pode ser observada nas Figuras 4.20b a 4.20d, que apresenta superfícies de nível no poço correspondente da SEP. Nas Figuras 4.20e e 4.20f podemos observar as superfícies de nível no poço referente à estrutura HClO e a posição do estado de transição que conecta estes dois mínimos pode ser observada na Figura 4.20g. As coordenadas e energias destes pontos críticos são apresentadas na Tabela 4.4.

Como para esta SEP os dois pontos de mínimo e o estado de transição não estão tão próximos dos planos como nos casos anteriores, consideramos grades um pouco mais

⁴No estudo citado, os cálculos de dinâmica quântica se baseiam na evolução temporal de um pacote de onda, pela resolução da equação de Schrödinger dependente do tempo. Como aqui realizamos a resolução da equação de Schrödinger independente do tempo, ao comparar os resultados destes cálculos devemos ter em mente que o conjunto de aproximações e técnicas empregadas nos dois casos são diferentes.



Figura 4.20: Superfícies de nível para a SEP [H,O,Cl], nas coordenadas de Pekeris, para as regiões colineares e selecionados valores de energia (em relação ao canal de menor energia, Cl + OH).

Estrutura	R_H	R_O	R_{Cl}	Energia
HOCl	$1,\!317$	0,501	$2,\!695$	-0,092110
HClO	$1,\!954$	$2,\!429$	$0,\!514$	-0,006584
HOCI-HClO	$1,\!129$	$1,\!963$	1,360	$0,\!025482$

Tabela 4.4: Pontos críticos da SEP [H,O,Cl]. Distâncias em a_0 e energias em hartree, emrelação ao canal de menor energia, Cl + OH.

espaçadas e com pontos densamente distribuídos para altos valores das coordenadas. A Tabela 4.3 e a Figura 4.19 apresentam as grades empregadas nas interpolações consideradas.

Na figura 4.21 apresentamos a probabilidade acumulada para os dois canais da reação $O(^{1}D) + HCl$, obtida com a SEP original e com as interpolações. Como esta SEP possui uma estrutura mais complexa, com dois mínimos, a probabilidade de reação apresenta uma estrutura com diversos picos. Estes detalhes não foram reproduzidos exatamente com nenhuma das interpolações consideradas, mas os resultados obtidos seguem claramente a curva obtida com a superfície original.

A probabilidade de reação resolvida para o estado rotacional inicial j = 0 é apresentada na Figura 4.22. Novamente, a estrutura detalhada dos picos individuais não pode ser reproduzida exatamente. Neste caso, porém, é possível observar algumas diferenças entre os resultados obtidos com cada interpolação. Os valores obtidos com as grades 1 e 2 se aproximam mais dos obtidos com a SEP original, enquanto que as grades 3 e 4 levaram a probabilidades de reação bem inferiores. A curva obtida com a grade 1 parece um pouco superior à obtida com a grade 2, mas este comportamento não é uniforme para os vários valores de j.

Gráficos para $j \leq 6$ são apresentados no Apêndice B, nos quais não observamos um padrão claro que possa qualificar uma das duas primeiras grades como superior para este sistema. Para j = 6, por exemplo, a grade 2 reproduz melhor a probabilidade de reação, mas para j = 4 seus resultados não são tão satisfatórios.

Uma observação interessante é que a grade 4 apresenta resultados semelhantes aos obtidos com a grade 3. A grade 4 é uma tentativa de "consertar" a grade 3, levando em consideração os pontos críticos da SEP. Como apresentado na Tabela 4.3 e na Figura 4.19, esta grade possui uma característica que não foi explorada para os outros sistemas: ela possui uma densidade de pontos maior em uma região intermediária, com o objetivo de descrever melhor a região próxima aos pontos críticos descritos na Tabela 4.4. Esta análise mostra que este procedimento não traz melhoras nos resultados.



Figura 4.21: Probabilidade de acumulada para as reações $O(^{1}D)+HCl \longrightarrow Cl+OH e O(^{1}D)+HCl \longrightarrow H+ClO$



Figura 4.22: Probabilidade para as reações $O(^{1}D) + HCl(v = 0, j = 0) \longrightarrow Cl + OH e O(^{1}D) + HCl(v = 0, j = 0) \longrightarrow H + ClO$

4.1.4 Um breve resumo e algumas conclusões

Nesta seção procuramos validar o método de construção de SEPs por *splines* tricúbicos. Para tanto, realizamos cálculos com diversas grades para a interpolação de três superfícies descritas na literatura e verificamos quão reprodutíveis são os resultados de cálculos de dinâmica.

O estudo detalhado da reação $Cl + H_2 \longrightarrow HCl + H$ mostrou que a disposição dos nós da interpolação influencia significativamente os resultados dos cálculos de dinâmica. Observamos que os melhores resultados são obtidos com grades com maior densidade de pontos nos valores mais baixos das coordenadas. A análise da SEP por meio das superfícies de nível nas coordenadas de Pekeris racionaliza tal comportamento, já que o estado de transição da reação possui geometria linear.

No entanto, diversas reações químicas possuem estados de transição cuja geometria não é linear e o estudo da reação F+HD, que se processa sobre a SEP [F,H₂] e possui como característica marcante o pico de ressonância em 0,5 kcal mol⁻¹, nos mostrou que podemos obter resultados um pouco mais precisos ao considerarmos grades que concentrem pontos nas regiões relevantes ao processo reativo a ser estudado. Os resultados com trajetórias clássicas para este sistema mostrou que SEPs obtidas por *splines* tricúbicos também são adequadas para cálculos de seções de choque com este método, mas o seu uso para o estudo de trajetórias individuais deve ser realizada com cuidado.

O estudo da reação $O(^{1}D) + HCl$, que se processa sobre uma SEP mais complexa, com dois mínimos locais e estado de transição com geometrias não lineares, mostrou a grande dificuldade em se reproduzir a estrutura detalhada da probabilidade de reação em função da energia. Porém, o comportamento global é bem reproduzido para as interpolações consideradas, principalmente sobre as grades 1 e 2, reforçando a necessidade de se dar mais importância às regiões com baixos valores das coordenadas, mesmo quando a SEP apresenta pontos críticos não colineares. Apesar da SEP [H,O,Cl] possuir pontos críticos com geometria não linear, a tentativa de concentrar pontos em regiões intermediárias da grade, em detrimento das regiões com coordenadas mais baixas, não é eficiente.

Deste estudo sobre o uso do procedimento de *splines* tricúbicos nas coordenadas de Pekeris para a construção de superfícies de energia potencial, retiramos as seguintes conclusões:

- as interpolações mais precisas são aquelas sobre grades cujos nós possuem alta densidade nas regiões com valores mais baixos da coordenada;
- esta região deve cobrir os pontos críticos mais importantes da SEP e ter alcance suficiente de modo que a variação da energia para além da grade seja desprezível;
- cálculos de probabilidade de reação por dinâmica quântica usando este tipo de

superfície fornecem resultados muito próximos aos exatos para as superfícies mais simples;

- para as superfícies complexas, o comportamento global da probabilidade da reação é bem reproduzido, apesar de pequenas oscilações não o serem;
- cálculos de seções de choque por trajetórias são muito bem reproduzidos, mas características mais detalhadas, como trajetórias individuais e função de opacidade, são reprodutíveis apenas qualitativamente;
- interpolações sobre grades incompletas, considerando apenas os canais da reação, fornecem resultados praticamente idênticos aos obtidos com a grade completa.

4.2 A superfície de energia potencial [H,S,F]

Um dos objetivos deste projeto é a construção de uma superfície de energia potencial para o sistema [H,S,F], realista o suficiente para a viabilização de cálculos de dinâmica química. Para isto, vamos nos apoiar na análise descrita na Seção 4.1 e nas conclusões destacadas na Subseção 4.1.4, a fim de que a interpolação seja a mais precisa possível e de saber quais as possíveis limitações da SEP construída. A partir da superfície de energia potencial, vamos explorar um pouco a dinâmica de uma de suas possíveis reações.

4.2.1 Propriedades do sistema HSF e determinação da grade

Apesar de estarmos interessados na SEP [H,S,F] do estado fundamental, faremos uma breve descrição dos estados eletrônicos excitados desta espécie, com ênfase na região colinear S-H-F, com o objetivo de compreender a origem dos cruzamentos entre algumas destas superfícies e tornar o trabalho mais completo.

A Tabela 4.5 apresenta alguns estados eletrônicos dos átomos e diatômicas envolvidos na superfície [H,S,F]. A maneira mais simples de se obter os estados eletrônicos da molécula que se dissociam nos vários canais é aplicar as regras de Wigner-Witmer [90] para a molécula linear e determinar a representação das espécies de simetria correspondentes analisando o grupo de ponto C_s como subgrupo do grupo de ponto $C_{\infty v}$. Desta maneira, obtém-se a tabela 4.6, na qual notamos que os estados de menor energia dos canais H + SF, F + HS e H + S + F se conectam com a superfície ¹A' de menor energia, o que não ocorre para o canal S + FH. A figura 4.23 apresenta cortes na superfície de energia potencial [H,S,F] neste limite, e ilustra o que ocorre com os estados eletrônicos neste canal.

Tabela 4.5: Estados eletrônicos dos átomos e diatômicas envolvidos na superfície de energia potencial [H,S,F] e suas energias relativas (T_e para os estados com poço e energia de excitação vertical para os estados repulsivos, indicados com *), em kcal mol⁻¹. Referências [91–93]

Η	$^{2}S_{g}$	0,0	H	$S X^2 \Pi$	0,0	SF	$X^2\Pi$	0,0	FH	$X^1\Sigma^+$	0,0
\mathbf{S}	${}^{3}P_{g}$	$0,\!0$		$A^2\Sigma^+$	88,7		$a^4\Sigma^-$	46,5		$a^3\Pi$	$228,3^{*}$
	$^{1}D_{g}$	26,41		$B^2\Sigma^-$	170,5		$A^2\Sigma^-$	$76,\!3$		$b^1\Pi$	$237,5^{*}$
	${}^{1}S_{g}$	63,42					$B^2\Delta$	79,7		$c^{3}\Sigma^{+}$	$297,5^{*}$
F	$^{2}P_{u}$	0,0									

 Tabela 4.6:
 Canais de dissociação da molécula HSF e os estados eletrônicos singletos que se dissociam nestes canais.

Canal	Estados eletrônic	os HSF
	$\mathrm{C}_{\infty v}$	C_s
$\mathrm{H}(^{2}S_{g}) + \mathrm{SF}(X^{2}\Pi)$	$^{1}\Pi$	${}^{1}A', {}^{1}A''$
$\mathcal{S}(^{3}P_{g}) + \mathcal{FH}(X^{1}\Sigma^{+})$		
$S(^1D_g) + FH(X^1\Sigma^+)$	$^{1}\Sigma^{+}, ^{1}\Pi, ^{1}\Delta$	${}^{1}A'(3), {}^{1}A''(2)$
$S(^1S_g) + FH(X^1\Sigma^+)$	$^{1}\Sigma^{+}$	$^{1}A'$
$\mathcal{S}(^{3}P_{g}) + \mathcal{FH}(a^{3}\Pi)$	${}^{1}\Sigma^{+},{}^{1}\Sigma^{-},{}^{1}\Pi,{}^{1}\Delta$	${}^{1}A'(3), {}^{1}A''(3)$
$\mathcal{S}(^{3}P_{g}) + \mathcal{FH}(c^{3}\Sigma^{+})$	$^{1}\Sigma^{-}, ^{1}\Pi$	${}^{1}A', {}^{1}A''(2)$
$S(^1D_g) + FH(b^1\Pi)$	${}^{1}\Sigma^{+}, {}^{1}\Sigma^{-}, {}^{1}\Pi(2), {}^{1}\Delta, {}^{1}\Phi$	${}^{1}A'(5), {}^{1}A'(5)$
$\mathcal{F}(^2P_u) + \mathcal{HS}(X^2\Pi)$	${}^{1}\Sigma^{+},{}^{1}\Sigma^{-},{}^{1}\Pi,{}^{1}\Delta$	$^{1}A'(3), ^{1}A''(3)$
$\mathrm{H}(^{2}S_{g}) + \mathrm{S}(^{3}P_{g}) + \mathrm{F}(^{2}P_{u})$	${}^{1}\Sigma^{+}, {}^{1}\Sigma^{-}(2), {}^{1}\Pi(2), {}^{1}\Delta$	${}^{1}A'(4), {}^{1}A''(5)$



Figura 4.23: Cortes na superfície de energia potencial para a conformação linear F-H-S. (a) Vários estados e sua dissociação no canal S + HF. (b) O canal S + HF. (c) Cruzamento entre o estado fundamental e o quinto estado de simetria ¹A'.



Figura 4.24: Cruzamento entre as superfícies Σ^+ e Π para na conformação linear H-S-F.

O estado $X^1\Sigma^+$ da diatômica HF se conecta apenas com os canais singletos do enxofre. Na superfície singleto, o enxofre no estado fundamental, ${}^{3}P_{g}$, se conecta apenas com os estados tripletos da molécula HF. Observamos então um cruzamento das duas superfícies singleto provenientes destes dois canais, $HF(X^1\Sigma^+) + S({}^{1}D_g) \in HF(X^3\Pi) + S({}^{3}P_g)$, que origina uma intersecção na superfície [H,S,F] singleto de menor energia (${}^{1}\Sigma^+$, ${}^{1}\Pi e {}^{1}\Delta$ no grupo de ponto $C_{\infty v} e {}^{1}A'(3)$ no grupo de ponto C_s) para a dissociação da triatômica em S + HF. Estes cruzamentos são característicos de sistemas triatômicos isovalentes ao HSF, tais como HOCl [87], HOBr [94] e HOI [95], já que decorre justamente do fato de o canal formado pelo estado fundamental da diatômica halogenada (HF, HCl, HBr, HI) e pelo enxofre (ou oxigênio) no estado fundamental não possuir componente singleto. A vasta gama de estados eletrônicos na superfície de energia potencial [H,S,F] é ilustrada na figura 4.23a, para a conformação linear S-H-F. Uma visão mais clara dos estados no limites de dissociação S + HF é apresentada na figura 4.23b.

Os pontos na figura 4.23b indicam a superfície ${}^{1}A'$ de menor energia, abordada neste estudo, e mostram como esta superfície é caracterizada no limite da diatômica HF: se identifica com o estado $X^{1}\Sigma^{+}$ para baixos valores de R_{HF} e com o estado $X^{1}\Pi$ para altos valores de R_{HF} . A figura 4.23c apresenta esta superfície de energia potencial e o cruzamento evitado com a superfície de energia potencial do estado excitado que se dissocia no canal $HF(X^{3}\Pi) + S(^{3}P_{g})$ para baixos valores da distância R_{HF} . Outro cruzamento na superfície [H, S, F] ocorre na geometria linear H–S–F, para valores menores de distâncias internucleares, como resultado do cruzamento das superfícies Σ^+ e II. Este cruzamento é muito mais discutido na literatura do que o primeiro para os sistemas oxigenados [87,94,95] e é muito mais influente nestes do que observamos na superfície [H,S,F]. A figura 4.24 ilustra este cruzamento entre as superfícies Σ^+ e II para a conformação linear H–S–F.

Determinação da grade para a construção da superfície de energia potencial

A fim de determinar a grade a ser empregada na interpolação, bem como justificar a escolha do nível de teoria empregado na construção da SEP global, apresentamos na Tabela 4.7 a caracterização da geometria dos mínimos e estado de transição da SEP [H,S,F], tanto a realizada neste trabalho pela otimização direta pelo programa de estrutura eletrônica como os valores reportados na literatura. O mínimo global desta superfície é a espécie HSF [19], mas existe um mínimo local fracamente ligado com configuração HFS [22]. O estado de transição que conecta estes dois mínimos é denotado por HSF-HFS.

Primeiramente, observamos claramente a convergência dos resultados com o aumento da base, tanto dos parâmetros geométricos quanto das frequências vibracionais. Com a base aVQZ, os valores diferem dos obtidos com a base aV5Z, em média, por apenas 0,25% para os parâmetros geométricos e 0,5% para as frequências. As energias relativas do mínimo local HFS e do estado de transição, que possui grande importância para a cinética das reações desta SEP, também se mostram convergidas.

Estes resultados indicam que, ao truncarmos a base atômica no nível aVQZ, o erro causado pela incompletude da base é muito pequeno e que os valores obtidos com esta já estão praticamente convergidos. Como a quantidade de pontos necessária para a construção da SEP global é muito alta, a pequena melhora em se usar a base aV5Z, mais extensa, não compensa o alto custo computacional.

Já explicitamos na Seção 2.1 a importância de se usar uma metodologia *ab initio* que recupere a correlação eletrônica do sistema de maneira homogênea por toda a superfície de energia potencial, motivo pelo qual escolhemos o método interação de configurações multirreferencial. Para se avaliar a importância das excitações de ordens superiores, não incluídas no cálculo MRCI, e a eficiência com que a correção de Davidson recupera parte da energia de correlação proveniente destas excitações para este sistema, apresentamos também na tabela 4.7 resultados com as metodologias CISD, CISD+Q, CCSD e CCSD(T), calculadas com a base aVQZ.

Para os cálculos de otimização de geometria e frequências vibracionais para a espécie mais estável, HSF, os resultados obtidos com a adição da correção de Davidson mostram uma melhora significativa em direção aos resultados CCSD. Os parâmetros geométricos obtidos com o método CISD+Q diferem dos obtidos com CCSD em não mais que 0,006 a₀. As frequências vibracionais obtidas com CISD+Q diferem em apenas 9 cm⁻¹ das obtidas com CCSD, enquanto que as obtidas com CISD diferem em até 80 cm⁻¹. A mesma análise para o mínimo local HFS e o estado de transição mostra que os resultados CISD+Q se aproximam mais dos resultados CCSD, mas não revela melhoras tão significativas. Em alguns casos a diferença em relação ao cálculo CCSD é ampliada, como para a baixa frequência ω_1 da espécie HFS. Para as energias relativas também observamos melhora dos resultados com a correção de Davidson. Para a "altura da barreira", a energia relativa do estado de transição, esta melhora é particularmente significativa.

Como é possível observar pelos resultados CCSD(T), também apresentados na Tabela 4.7, a inclusão das excitações triplas conectadas por tratamento perturbativo ainda traz melhoras nas propriedades dos pontos críticos. Porém, como é necessária a realização de cálculos em diversas regiões da SEP, baseando-se nestes dados e na fundamentação apresentada na Seção 2.1, justificamos a escolha da metodologia MRCISD+Q para o cálculo da SEP [H,S,F] por um balanço entre a inclusão dos efeitos de correlação estática e dinâmica.

Para determinar a grade a ser utilizada, notamos que os valores das coordenadas de Pekeris para os pontos críticos da SEP [H,S,F], mostrados na Tabela 4.7, são bem altos, mesmo se comparados com os do sistema [H,O,Cl], isovalente. O estudo da seção anterior deixa claro que posição dos pontos críticos desta superfície devem ser cobertas por uma maior densidade de pontos na construção da SEP, sempre priorizando os valores baixos de coordenadas. Com base nisto, escolhemos a seguinte grade para a construção desta SEP:

$$[0,0 \xrightarrow{0,15} 3,75 \xrightarrow{0,25} 4,0 \xrightarrow{0,5} 7,5]$$

Além disto, consideramos a região apenas dos canais, com d = 5,0 a₀. Com esta escolha, foram calculados 36 773 pontos *ab initio* para a construção da SEP.

4.2.2 Propriedades da superfície de energia potencial

A primeira análise da superfície de energia potencial interpolada se refere às propriedades dos pontos estacionários, como energias relativas, geometrias e frequências vibracionais. Caracterizamos os dois mínimos locais, as espécies HSF e HFS, o ponto de sela que conecta estes dois mínimos e os canais de dissociação da superfície.

A Tabela 4.8 apresenta as energias destes vários pontos. Primeiramente observamos que os valores obtidos com a superfície construída reproduz bem os valores obtidos pela otimização direta dos pontos estacionários, calculados pelas rotinas internas do programa de estrutura eletrônica, apresentados na coluna "Molpro", sendo a diferença sempre menor

Tabela 4.7: Pontos críticos da SEP [H,S,F]. Distâncias em a_0 e frequências em $cm^{-1}(\omega_2 = estiramento SF, \omega_2 = dobramento HSF, \omega_3 = estiramento HS). Energias eletrônicas do mínimo global, HSF, em hartree e energias em relação a este mínimo para a espécies HFS e estado de transição, em kcal mol⁻¹.$

	R_H	R_S	R_F	Energia	ω_1	ω_2	ω_3	
			HSF					
MRCISD/aVDZ	1,809	0,732	2,424	$-497,\!88405$	770,9	1018,6	2766,1	
MRCISD/aVTZ	$1,\!807$	0,711	2,378	$-498,\!00571$	$789,\!9$	$1045,\!9$	$2777,\!8$	
MRCISD/aVQZ	1,810	0,706	2,369	-498,04429	799,4	1054,0	2785,9	
MRCISD/aV5Z	1,810	0,705	2,366	$-498,\!05694$	800,7	1049,4	2783,5	
CISD/aVQZ	1,814	0,701	2,324	-498,03234	850,3	1085,4	2797,9	
CISD+Q/aVQZ	1,819	0,709	2,344	$-498,\!08042$	$812,\!5$	$1052,\! 6$	2725,7	
$\rm CCSD/aVQZ$	1,821	0,709	2,338	-498,07472	821,4	1056,3	2719,0	
CCSD(T)/aVQZ	1,822	0,713	2,352	$-498,\!09377$	797,1	1035,7	2690,7	
CCSD(T)/TZ2P+f [19]	1,819	0,725	2,376	-498,02796	774	1025	2654	
HCTH/cc- $PVTZ$ [21]	1,884	0,715	2,381		769	994	2603	
BLYP/cc-PVTZ [21]	$1,\!847$	0,728	2,424		729	964	2530	
MP2/cc- $PVTZ$ [21]	1,820	0,710	2,366		811	1043	2748	
			HFS					
MRCISD/aVDZ	1,203	3,312	0,567	$51,\!35$	373,6	$517,\! 6$	3900,5	
MRCISD/aVTZ	$1,\!183$	3,215	$0,\!587$	54,29	388,4	472,5	$3915,\!9$	
MRCISD/aVQZ	$1,\!187$	3,200	$0,\!577$	54,76	395,1	487,8	3927,4	
MRCISD/aV5Z	1,183	3,193	$0,\!581$	$55,\!05$	393,4	$497,\!9$	$3927,\!9$	
CISD/aVQZ	1,225	3,339	0,511	53,40	302,3	602,4	4136,6	
CISD+Q/aVQZ	1,203	3,313	$0,\!545$	52,91	$308,\!8$	$578,\!9$	4033,7	
$\rm CCSD/aVQZ$	1,212	3,403	$0,\!534$	51,41	$259,\!8$	557,2	$4057,\!0$	
CCSD(T)/aVQZ	1,188	3,359	0,566	51,94	270,5	$549,\!8$	$3993,\!9$	
		Н	SF-HFS	5				
MRCISD/aVDZ	0,694	2,351	1,379	58,49	1374,0 i	477,4	2094,5	
MRCISD/aVTZ	0,707	2,307	$1,\!360$	60,64	$1342,\!1\mathrm{i}$	489,7	$2175,\!9$	
MRCISD/aVQZ	0,714	2,295	$1,\!351$	61,41	1372,6 i	498,0	$2181,\!3$	
MRCISD/aV5Z	0,717	2,293	$1,\!347$	61,73	$1376,\!7\mathrm{i}$	499,3	2183,5	
CISD/aVQZ	0,742	2,158	1,386	66,43	1676,1 i	565,5	2231,9	
CISD+Q/aVQZ	0,726	2,221	1,383	62,66	$1527{,}6\mathrm{i}$	$529,\!0$	2183,3	
CCSD/aVQZ	0,731	2,194	$1,\!399$	$62,\!98$	$1591,\!2\mathrm{i}$	$534,\!1$	$2173,\!5$	
CCSD(T)/aVQZ	0,717	2,264	1,382	60,12	$1430{,}5\mathrm{i}$	498,5	$2136,\!6$	

	Energie Elet	Energias relativas									
Espécie	Energia Elet.	hartree	eV		-1						
	(nartree)			$\begin{tabular}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	Literatura						
HSF	$-498,\!084306$	-0,088162	$-7,\!35$	$-169,\!49$	$-169{,}51$	$-169,48^{a}$					
						$-172,\!52^{\rm b}$					
						$-165,\!90^{\rm c}$					
HSF-HFS	$-497,\!989284$	0,006860	-4,76	-109,86	$-109,\!87$						
HFS	$-498,\!002889$	-0,006745	$-5,\!13$	$-118,\!40$	$-118,\!35$						
$\mathrm{FH}\ldots\mathrm{S}$	$-497,\!996144$	0,000000	$-4,\!95$	$-114,\!17$	$-114,\!59$	$-115,0^{\rm d}$					
$\mathrm{SH}\ldots\mathrm{F}$	$-497,\!952832$	0,043312	-3,77	-86,99	$-86,\!66$	$-86{,}16^{\rm e}$					
						$-85,\!32^{\rm f}$					
FSH	$-497,\!944744$	0,051400	$-3,\!55$	$-81,\!91$	$-81,\!83$	$-82,1^{g}$					
						$-76,1^{\rm h}$					
$H.\ldots S\ldots F$	$-497,\!814207$	$0,\!181937$	0,00	0,00	0,00	0,0					

Tabela 4.8: Energia e geometria dos pontos estacionários da SEP [H,S,F] interpolada.

^a DFT-HCTH/cc-pVTZ, referência [21]

^b DFT-BLYP/cc-pVTZ, referência [21]

 $^{\rm c}$ MP2/cc-pVTZ, referência [21]

^d CCSD(T)/cc-pV6Z, referência [93]. Diferença entre D_e da molécula HF(X³II) e a energia do estado ${}^{1}D_q$ do enxofre (26.41 kcal mol⁻¹ [91])

^e MRCI/aug-cc-pV5Z, referência [97]

^f Experimental, referência [98]

^g MRCI+Q/aug-cc-pV5Z, referência [92]

^h Experimental, referência [99]

que 0,5 kcal mol⁻¹. A comparação entre as colunas "SEP" e "Literatura" mostra que as energias relativas dos canais reativos desta SEP também estão em boa concordância com os valores apresentados na literatura, em especial com os outros valores teóricos. Destes valores, é notável a excelente concordância entre a energia de atomização da espécie HSF calculada com teoria do funcional da densidade, usando o funcional HCTC, e o valor fornecido pela presente SEP. Como a SEP foi construída com uma base mais extensa e por metodologia mais rigorosa, esta concordância deve ser considerada com cautela. Provavelmente se deve tanto à otimização deste funcional visando a reprodução acurada de energias de atomização [96] como ao cancelamento de erros.

A Figura 4.25 apresenta algumas superfícies de nível desta SEP e deve ser analisada juntamente com a terceira coluna da Tabela 4.8, que apresenta as energias dos pontos críticos da SEP em relação ao canal de menor energia, S + FH. As superfícies de nível

		SEP		Molpro					
Espécie	R_H (a ₀)	R_S (a ₀)	R_F (a ₀)	R_H (a ₀)	R_S (a ₀)	R_F (a ₀)			
HSF	1,810	0,720	2,345	1,815	0,716	2,348			
$\mathrm{HSF}\mathrm{-HFS}$	0,711	2,267	$1,\!388$	0,710	2,267	$1,\!390$			
HFS	$1,\!205$	$3,\!425$	$0,\!545$	$1,\!188$	$3,\!408$	$0,\!564$			
$\mathrm{FH}\ldots\mathrm{S}$	$0,\!000$	7,500	1,755	0,000	7,500	1,734			
$\mathrm{SH.}.\mathrm{F}$	$0,\!000$	2,534	7,500	0,000	$2,\!534$	7,500			
FSH	7,500	0,000	3,031	7,500	0,000	3,030			

Tabela 4.9: Coordenada de Pekeris dos pontos estacionários da SEP [H,S,F] interpolada, cujas energias são apresentadas na Tabela 4.8 e obtidas da otimização direta no programa de estrutura eletrônica.

no poço do mínimo global, HSF, são claramente identificadas nas Figuras 4.25a a 4.25g. A posição da estrutura HFS, cuja energia é cerca de -0,0067 hartree, só pode ser visualizada nas Figuras 4.25d e 4.25e, nas quais é possível ver as superfícies de nível do poço correspondente. Por estas figuras fica claro como este poço é muito mais raso que o da espécie HSF.

Para a energia de 0,01 hartree, um pouco acima da energia do estado de transição HSF-HFS, a superfície de nível "junta" o poço da estrutura HSF e do canal reativo S + FH. A posição aproximada do ponto de sela é facilmente identificada por este gráfico. Para a superfície de nível de energia 0,045 hartree, apresentada na Figura 4.25h, podemos ver também o canal F + HS, cuja energia é de cerca de 0,043 hartree. A superfície de nível de energia 0,055 hartree engloba também o canal "átomo + diatômica" de mais alta energia, H + SF. A relação entre estas superfícies de nível e os pontos estacionários é ilustrada na Figura 4.26, que apresenta o perfil energético desta SEP e a geometria destes pontos em um diagrama "clássico" da SEP. As estruturas apresentadas também ajudam a entender a disposição dos mínimos da SEP e as suas relações com os canais de dissociação. As superfícies de nível do mínimo global, Figura 4.25c, por exemplo, estão mais próximas das regiões F + HS (eixo R_F) e H + SF (eixo R_H). Este mínimo se conecta diretamente com estes canais, já que a abstração do flúor ou do hidrogênio é direta. A abstração do enxofre, por outro lado, não ocorre diretamente. Para isto é necessário primeiro passar por uma geometria próxima à do estado de transição, como visualizado nas figuras 4.25g e 4.25h.

A Tabela 4.9 apresenta as coordenadas de Pekeris dos pontos estacionários da SEP, cujas energias são dadas na Tabela 4.8. As posições do mínimo global e do estado de transição são muito bem reproduzida pela interpolação, com variação de no máximo 0,005 hartree, mostrando a qualidade da interpolação nestas regiões. Para o mínimo local HFS



Figura 4.25: Superfícies de nível para a SEP [H,S,F], nas coordenadas de Pekeris, para selecionados valores de energia (em relação ao canal de menor energia, S + FH).



Figura 4.26: Perfil energético da SEP [H,S,F] e geometrias dos pontos estacionários. Distâncias em unidades atômicas e ângulos em graus. As linhas tracejadas horizontais indicam as energias das superfícies de nível apresentadas na Figura 4.25.

esta diferença é um pouco maior, chegando a 0,019 hartree. O fato do poço na SEP ser muito raso para este isômero, provavelmente amplifica os desvios da interpolação.

As frequências vibracionais harmônicas e as frequências obtidas pelas teorias VSCF e VCI para alguns estados vibracionais são apresentadas na Tabela 4.10. As frequências harmônicas $\omega_1 e \omega_2$ estão em boa concordância com os valores MRCISD/aVQZ, apresentados na Tabela 4.7, mas a frequência ω_3 apresenta uma diferença de cerca de 75 cm⁻¹ $(2\%)^5$. Os valores das transições vibracionais apresentadas devem auxiliar na atribuição das bandas obtidas experimentalmente. Em particular, os valores para as frequências fundamentais dos modos de estiramento S-F (790,13 cm⁻¹) e dobramento angular H-S-F (1004,32) coincidem com bandas descritas nas referências [18,20]⁶. Para a espécie HFS, as frequências harmônicas obtidas pela SEP foram 231,7 cm⁻¹, 645,7 cm⁻¹ e 3980,5 cm⁻¹. Estes valores, principalmente os de baixa frequência, diferem bastante dos apresentados

⁵Apesar de as metodologias serem um pouco diferentes (os cálculos da Tabela 4.7 não possuem a correção de Davidson e a função de referência foi otimizada para apenas um estado), os resultados devem ser comparáveis.

⁶Andrews e colaboradores [20] atribuem as bandas observadas a complexos HSF-HF. Valores de frequências harmônicas obtidos por cálculos SCF/VDZ realizados por eles, indicam que o deslocamento destas bandas em relação à espécie HSF livre é baixo (cerca de 5 cm⁻¹).

Tabela 4.10: Níveis vibracionais da espécie HSF, obtidos com a SEP interpolada. Valores de frequências em cm⁻¹. Os valores da primeira linha correspondem às frequências harmônicas (ω_2 = estiramento SF, ω_2 = dobramento HSF, ω_3 = estiramento HS).

ω_1		799,24	$\omega_2 =$	1067,54	$\omega_3 =$	2710),02
V	SCF			Ţ	VCI		
$ 000\rangle$	2244	4,35	-0,9997	$ 000\rangle - 0$,0173 02	$21\rangle$	2242,19
$ 100\rangle$	790	0,88	-0,9995	$ 100\rangle - 0$,0174 12	$21\rangle$	790, 13
$ 010\rangle$	1008	8,48	-0,9973	$ 010\rangle - 0$,0466 01	$ 11\rangle$	1004,32
$ 200\rangle$	1575	5,05	0,9992	$ 200\rangle - 0$,0203 12	$20\rangle$	$1573,\!54$
$ 110\rangle$	1794	4,64	0,9943	$ 110\rangle + 0$,0470 11	$ 1\rangle$	1787,01
$ 020\rangle$	2011	$1,\!13$	0,9802	$ 020\rangle + 0$,1394 00	$\left 1 \right\rangle$	1989,06
$ 300\rangle$	2352	2,12	0,9988	$ 300\rangle - 0$,0248 22	$20\rangle$	2349,83
$ 210\rangle$	2575	5,09	-0,9878	$ 210\rangle + 0$,0833 00	$\left 1 \right\rangle$	$2563,\!95$
$ 001\rangle$	2568	8,16	-0,9854	$ 001\rangle + 0$,1384 02	$20\rangle$	$2578,\!58$
$ 120\rangle$	2793	3,35	-0,9705	$ 120\rangle - 0$,1363 10	$\left 01 \right\rangle$	2765,63

na Tabela 4.7, indicando novamente a dificuldade em se descrever este poço mais raso da SEP.

4.2.3 Determinação dos parâmetros dos cálculos de dinâmica quântica

Como apresentado na Seção 3.2, foram realizados testes para definir o conjunto de parâmetros dos cálculos de dinâmica quântica que fornece bons resultados com o menor custo computacional possível. Nesta seção, analisaremos os resultados destes testes e determinaremos o conjunto de parâmetros que serão usadas nos cálculos seguintes.

As Figuras 4.27 e 4.28 mostram valores da probabilidade acumulada para as reações $F+HS \longrightarrow H+SF e F+HS \longrightarrow S+FH$, obtidas com diferentes valores dos parâmetros (a) E_{max} , (b) j_{max} , (c) mtr e (d) R_{max} . Em cada caso os outros parâmetros foram fixados nos valores indicados nas figuras. Para os dois primeiros casos elas ilustram a dependência do cálculo de dinâmica quântica com relação à base usada na expansão da função de onda de espalhamento, enquanto que para os dois últimos elas mostram a dependência do cálculo com os parâmetros da integração numérica.

Para a variação do parâmetro E_{max} (subfiguras (a)), a probabilidade acumulada de reação segue próxima do valor obtido com o maior valor de E_{max} até a energia total atingir um valor próximo do valor de E_{max} usado. Após este valor de energia total a



Figura 4.27: Testes de convergência para a reação $F + HS \longrightarrow H + SF$.



Figura 4.28: Testes de convergência para a reação $F + HS \longrightarrow S + FH$.

probabilidade de reação segue praticamente constante.

Para variações do valor de j_{max} (subfiguras (b)), o perfil qualitativo da probabilidade de reação em função da energia total é sempre o mesmo, para todos os valores de j_{max} considerados. O valor absoluto da probabilidade de reação, no entanto, varia consideravelmente. Assim, cálculos com valores mais baixos de j_{max} não fornecem valores precisos para as propriedades cinéticas da reação, mas como o perfil é correto estes podem fornecer "insights" sobre a dinâmica e o mecanismo da reação.

Pelas sub-figuras (c) e (d) podemos observar que valores de mtr e R_{max} de 200 e 12,0 a₀, respectivamente, são suficientes para valores precisos de probabilidade de reação. Para $R_{max} = 8,0$ a₀, em particular, os resultados são muito ruins, com diversos picos espúrios, e para mtr = 100 a probabilidade acumulada de reação é precisa apenas para valores de energia total inferiores a 2,5 eV.

Tabela 4.11: Comparação do tamanho da base e do tempo de cálculo para $J \le 5$, usando os parâmetros escolhidos. Valores para $P = (-1)^J$ (ver Seção 3.2) e integração para 75 valores de energia.

J	número de funções na base	tempo de cálculo, em horas ^a
0	616	3,1
1	1193	$17,\!9$
2	1731	$53,\!2$
3	2230	104,5
4	2690	192,1
5	3111	266,3

^a Em um processador Intel Core i
5760, com 4núcleos, frequência d
eclock de 2,8 Gb e cache de 8 MB.

A análise para as outras reações desta superfícies são semelhantes e os gráficos correspondentes estão apresentados no Apêndice C. Baseando-se nesta análise, escolhemos o seguinte conjunto de parâmetros: $E_{max} = 3,5$ eV, $j_{max} = 15$, mtr = 150 e $R_{max} = 12.0$ a_0 . Com isto, sabemos que a probabilidade de reação obtida deve ser um pouco inferior ao valor exato (pela escolha de j_{max}), mas com o comportamento correto, e que resultados para energias superiores a 3,5 eV não possuem significado físico. Esta escolha foi feita com base na viabilidade de cálculos para valores superiores de J. Para estes parâmetros, o número de funções na base é bem grande para altos valores de J. A Tabela 4.11 apresenta estes valores, bem como o tempo de cálculo, para os valores até J = 5.

4.2.4 Algumas propriedades da dinâmica da reação F + HS

Na última parte desta tese, vamos usar a SEP construída para explorar um pouco a dinâmica da reação F + HS. A Figura 4.29a apresenta a comparação entre as probabilidades acumuladas de reação para os dois canais, na qual podemos ver uma clara diferença de comportamento. Enquanto que a probabilidade acumulada da reação F + HS \longrightarrow H + FS aumenta linearmente, a curva obtida para a reação F + HS \longrightarrow S + FH possui um ponto de inflexão em cerca de 1,25 eV, separando a faixa de energia analisada em duas partes, nas quais os comportamentos da reação F + HS \longrightarrow S + FH são diferentes. Observamos, também, que esta característica é mantida para valores maiores de momento angular, como é possível observar nas Figuras 4.29b e 4.29c. Como apresentado na Tabela 4.11, o tempo computacional aumenta consideravelmente com o aumento de J e por isto consideramos apenas $J \leq 5$. Assim, na análise que segue, as propriedades obtidas pelo método de espalhamento quântico não estão convergidas em J (ver Equações 2.47 e 2.48) e não



Figura 4.29: Probabilidade acumulada para a reação F + HS. Em (a), a comparação, para J = 0, entre a probabilidade de reação para os dois canais. Em (b) as probabilidades acumuladas para o canal H + SF e em (c) para o canal S + FH para valores de J até 5.

devem fornecer valores quantitativamente comparáveis com os valores obtidos por trajetórias clássicas ou com eventuais dados experimentais. Isto não impede, no entanto, de se usar tais dados para a análise da reação química [100–102].

As seções de choque para as reações $F + HS(v = 0, j = 0, 4, 8) \longrightarrow S + FH$ são apresentadas na Figura 4.30, tanto pelo método quântico quanto pelo método das trajetórias. Observa-se que a seção de choque é decrescente com o aumento da energia de colisão, característica de reações sem barreira. Para j = 8, em particular, a seção de choque decresce rapidamente até energias de colisão perto de 1,25 eV, a partir da qual a seção de choque permanece quase constante.

Estas características da probabilidade acumulada de reação e da seção de choque sugerem que dois mecanismos diferentes estão envolvidos na reação $F + HS \longrightarrow S + FH$,

com participações diferentes para a reação nas regiões de baixas e altas energias. Como a reação envolve apenas três átomos em uma SEP com a estrutura HSF como mínimo global, os dois possíveis mecanismos são intuitivos: um deles consiste na abstração direta do hidrogênio pelo flúor e o outro consiste primeiro na formação de um complexo de longo tempo de vida, na região próxima à estrutura HSF, seguida da dissociação.

Para verificar a influência destes dois mecanismos, realizamos cálculos da função de opacidade e analisamos diversas trajetórias individuais. A Figura 4.31 apresenta a função de opacidade para esta reação, comparando as probabilidades para diferentes valores de energia de colisão. Estes gráficos mostram a origem da alta seção de choque a baixas energias: para a energia de colisão mais baixa, 0,27 eV, a probabilidade de reação não apenas é superior aos valores obtidos com energias superiores, mas também alcança valores maiores de parâmetro de impacto. Para as colisões com velocidades inferiores, a captura do átomo de flúor pelo poço atrativo, cujo mínimo é a estrutura HSF, é mais efetiva. Além disso, a função de opacidade é máxima entre 5,0 e 6,0 a₀, o que não ocorre a altas energias de colisão. Colisões reativas com parâmetros de impacto altos contribuem mais para a seção de choque da reação, já que esta depende quadraticamente do parâmetro de impacto.

A alta seção de choque da reação a baixas energias se deve à facilidade da captura do átomo de flúor pelo poço de energia potencial, fazendo com que a reação se processe pelo mecanismo de formação de um intermediário de longa duração. Esta análise está em total acordo com a descrição usual de processos químicos sem barreira. No caso da reação $F + HS \longrightarrow S + FH$, sugerimos que, para altas energias de colisão, este poço não é sentido pelo átomo de flúor tão eficientemente, e o mecanismo da abstração direta do átomo de hidrogênio passa a ter papel mais importante.

A figura 4.32 apresenta algumas trajetórias individuais, calculadas a baixas e a altas energias de colisão, E_c , e com diferentes valores de parâmetro de impacto, b. Nestes cálculos, mantivemos fixas as energias rotacional e vibracional nos valores quânticos v = 0e j = 8 e escolhemos aleatoriamente a condição inicial dos reagentes. A maioria das trajetórias observadas apresentam um comportamento semelhante à da trajetória apresentada na Figura 4.32a: o átomo de flúor é atraído pelo poço da estrutura HSF, onde ocorre a transferência do átomo de hidrogênio. Este mecanismo é de caráter intermediário ao de formação de um intermediário e ao de captura direta do átomo de hidrogênio.

As Figuras 4.32b, 4.32c e 4.32d mostram trajetórias nas quais o efeito do poço HSF é muito maior. A transferência do hidrogênio do enxofre para o flúor não é imediata e uma estrutura próxima à HSF existe por um período razoavelmente longo de duração. Este tipo de trajetória foi observado principalmente para baixas energias de colisão.

Trajetórias que não passam pelo poço da espécie HSF, como a mostrada na Figura



Figura 4.30: Seções de choque para a reação $F + HS(v = 0, j = 0, 4, 8) \longrightarrow S + FH$, obtidas pelo método de espalhamento quântico, (a) e (c) e pelo método das trajetórias clássicas, (b) e (d). Lembramos que a seção de choque obtida pelo método quântico não está convergida em J. Energias de colisão em relação ao canal dos reagentes, F + HS.



Figura 4.31: Função de opacidade para a reação $F + HS(v = 0, j = 0, 4, 8) \longrightarrow S + FH$, para as energias de colisão de 0,01 hartree = 0,27 eV, 0,04 hartree = 1,09 eV e 0,08 hartree = 2,17 eV.



Figura 4.32: Algumas trajetórias para a reação $F + HS(v = 0, j = 8) \longrightarrow S + FH$ para selecionados valores de energia de colisão (E_c) e parâmetro de impacto (b).

4.32f, ou nas quais esta interação é apenas breve, como na Figura 4.32e, ocorrem apenas a altas energias de colisão. Para estas energias mais altas, colisões pelo mecanismo da formação do complexo também ocorrem, mas com frequência menor que para baixas energias.

Assim, os dois mecanismos pelos quais a reação $F + HS \longrightarrow S + FH$ pode se processar possuem pesos diferentes para baixas e altas energias. Para colisões a baixas velocidades, a baixa energia cinética do flúor faz com que este seja facilmente atraído pelo poço HSF e a seção de choque é alta, como esperado para reações sem barreira. Neste caso não observamos o mecanismo de abstração direta do hidrogênio, que ocorre apenas a altas energias.

Capítulo 5

Conclusões

Nesta tese, apresentamos a construção da superfície de energia potencial global [H,S,F], para o estado fundamental, de simetria A'. Com esta superfície realizamos cálculos de dinâmica para a reação F + HS e mostramos que dois mecanismos levam ao canal S + FH. A baixas energias, a reação se processa principalmente por um mecanismo via formação de intermediário de longa duração, enquanto que a altas energias ocorrem também colisões reativas com a abstração direta do hidrogênio pelo flúor.

A superfície [H,S,F] foi construída pelo procedimento de *splines* tricúbicos nas coordenadas de Pekeris. Até onde sabemos, este sistema de coordenadas nunca foi empregado para a tarefa, apesar de parecer o ideal, já que é simétrico e não possui a restrição imposta pela desigualdade triangular nas distâncias entre os núcleos. A fim de validar este procedimento, estudamos a cinética de três reações químicas e comparamos os resultados obtidos com as superfícies originais e as interpoladas. Os resultados mostram a sua capacidade em reproduzir quantitativamente dados detalhados de dinâmica, tanto quântica quanto clássica.

Este método, no entanto, tem duas grandes desvantagens. A primeira é a alta quantidade de pontos para a construção de superfícies que forneçam resultados precisos de dinâmica quântica. Como visto nas várias grades empregadas nas interpolações, costumam ser necessários entre 20 000 e 50 000 cálculos *ab initio* para isto. Com os atuais recursos computacionais, tais cálculos são completamente possíveis para sistemas com poucos elétrons. Porém, construções de superfícies de energia potencial descritas na literatura não costumam empregar mais que 5000 pontos *ab initio*. Isto faz com que o procedimento aqui empregado tenha pouca chance de se tornar um procedimento amplamente empregado para este fim.

A segunda desvantagem é que o sistema de coordenadas se restringe a apenas três núcleos e não há nenhuma generalização óbvia para mais dimensões. Até onde sabemos, não há um sistema de coordenadas para quatro átomos (e, portanto, com seis variáveis independentes) que trate os núcleos de maneira simétrica, não possua restrições de desigualdade triangular e possua o sistema de coordenada de Pekeris como caso particular.

Apesar destas desvantagens, vemos uma potencial aplicação deste procedimento. Não parece valer a pena empregá-lo para a construção final de uma superfície de energia potencial, que deve envolver muitos cálculos ab initio rigorosos, já que a literatura fornece uma gama variada de formas funcionais e estratégias de interpolação que necessitam de muito menos cálculos. A escolha de um destes procedimentos é, em muitos casos, arbitrária e geralmente baseada apenas na minimização de erros médios. Uma possível estratégia para garantir a escolha do precedimento de interpolação (ou para o desenvolvimento de um destes procedimentos) consiste em, primeiramente, se realizar a construção de uma superfície pelo método aqui proposto com um baixo nível de teoria de estrutura eletrônica e uma grande quantidade de nós. Cálculos MCSCF/aVDZ, por exemplo, devem fornecer superfícies com o comportamento global correto, apesar de certamente fornecerem resultados quantitativamente pobres. Esta superfície, temporária, pode ser então usada para a realização de cálculos de dinâmica, cujos resultados podem ser considerados praticamente exatos, dentro da metodologia de estrutura eletrônica empregada. Tendo estes resultados como modelos, o método a ser empregado na construção da SEP final, bem como os pontos a serem calculados pelo nível de estrutura eletrônica mais alto, podem ser escolhidos de maneira muito mais rigorosa e consciente.

Além de seu emprego na construção de SEPs globais, mostramos ainda como este sistema de coordenadas é útil na visualização da SEP global. Gráficos das superfícies de nível da SEP nas coordenadas de Pekeris fornecem a generalização natural das curvas de nível das restrições colineares, frequentemente encontradas na literatura. Nele é possível analisar a topologia da SEP como um todo, bem como identificar a relação entre os vários pontos críticos. Isto não é possível com os tradicionais gráficos em duas dimensões de cortes da SEP. Este tipo de gráfico serve como uma ferramenta a mais para o estudo da dinâmica das reações envolvendo três núcleos, com potencial aplicação didática para o estudo de dinâmica química. Apêndices

Apêndice A Propriedades do *spline* tricúbico

Neste apêndice consideraremos detalhadamente algumas propriedades matemáticas dos *splines* tricúbicos. Optamos por demostrar os resultados que não são facilmente encontrados na literatura. Tratamentos com outros enfoques sobre *splines* em várias dimensões podem ser encontrados em [45, 103–105].

Considere o conjunto de pares ordenados $(t_0, f_0), \ldots, (t_n, f_n), \text{ com } t_0 < \cdots < t_n$, e o *spline* cúbico natural sobre estes pontos. Este *spline* fica completamente definido se conhecermos os coeficientes $a_i, b_i, c_i \in d_i$, definidos na Equação 2.24, que podem ser obtidos resolvendo-se o sistema linear formado pelas Equações 2.25-2.28:

$$\mathbf{Ma} = \mathbf{f} \tag{A.1}$$

em que **a** é o vetor com os coeficientes desejados, **f** é o vetor com os valores da função nos nós e **M** é a matriz que define as equações de restrição do $spline^1$:

-												_				
t_{0}^{3}	t_0^2	t_0	1	0	0	0	0		0	0	0	0	$\begin{bmatrix} a_3^0 \end{bmatrix}$		f_0	
t_{1}^{3}	t_1^2	t_1	1	0	0	0	0		0	0	0	0	a_2^0		f_1	
0	0	0	0	t_{1}^{3}	t_1^2	t_1	1		0	0	0	0	a_1^0		f_1	
0	0	0	0	t_{2}^{3}	t_2^2	t_2	1		0	0	0	0	a_0^0		f_2	
÷	÷	÷	÷	÷	:	÷	÷	·	÷	÷	÷	÷	a_3^1			
$3t_{1}^{2}$	$2t_1$	1	0	$-3t_{1}^{2}$	$-2t_{1}$	-1	0		0	0	0	0		=	f_{n-1}	
$6t_1$	2	0	0	$-6t_{1}$	-2	0	0		0	0	0	0	a_3^{n-1}		f_n	
÷	÷	÷	÷	÷	÷	÷	÷	·	÷	÷	÷	÷	a_2^{n-1}		0	
$6t_0$	2	0	0	0	0	0	0		0	0	0	0	a_1^{n-1}			
0	0	0	0	0	0	0	0		$6t_n$	2	0	0	$\begin{bmatrix} a_0^{n-1} \end{bmatrix}$		0	
L												_	1	I	L (.	Å.2)

¹Neste apêndice, os coeficientes referentes ao intervalo $[t_i, t_{i+1}]$ serão denotados por $a_3^i, a_2^i, a_1^i \in a_0^i \in$ não por $a_i, b_i, c_i \in d_i$.

Observe, então, que os coeficientes são dados por²:

$$\mathbf{a} = \mathbf{M}^{-1}\mathbf{f} \tag{A.3}$$

e, portanto, cada coeficiente é uma combinação linear dos valores da função nos nós, f_i .

Consideremos agora a construção do *spline* tricúbico pelo processo dos *splines* parciais, como descrito na Subseção 2.2.2. Usando a mesma notação, seja (x, y, z) qualquer ponto do sub-paralelepípedo $[x_{i'}, x_{i'+1}] \times [y_{j'}, y_{j'+1}] \times [z_{k'}, z_{k'+1}]$ da grade em $\mathscr{R} \subset \mathbb{R}^3$. A última interpolação, sobre os pontos ao longo da coordenada z digamos, é um *spline* cúbico natural sobre os pontos

$$\{(z_0, \mathcal{S}_f(x, y, z_0)), (z_1, \mathcal{S}_f(x, y, z_1)), \dots, (z_{n_z}, \mathcal{S}_f(x, y, z_{n_z}))\}$$
(A.4)

isto é, o valor de $S_f(x, y, z)$ pode ser escrito como

$$\mathcal{S}_f(x,y,z) = a_3^{k'}(x,y)z^3 + a_2^{k'}(x,y)z^2 + a_1^{k'}(x,y)z + a_0^{k'}(x,y)$$
(A.5)

em que os coeficientes se referem ao intervalo $[z_{k'}, z_{k'+1}]$, ao qual z pertence, e dependem de x e y. Como discutido acima, cada um destes coeficientes é combinação linear dos valores $S_f(x, y, z_k)$:

$$a_l^{k'}(x,y) = \sum_k \gamma_l^{k,k'} \mathcal{S}_f(x,y,z_k)$$
(A.6)

Nesta expressão, os coeficientes $\gamma_l^{k,k'}$ dependem apenas da posição dos nós ao longo da grade em z (observe a estrutura da matriz **M** na Equação A.2). Cada $\mathcal{S}_f(x, \bullet, z_k)$, por sua vez, é um *spline* cúbico natural sobre os pontos

$$\{(y_0, \mathcal{S}_f(x, y_0, z_k)), (y_1, \mathcal{S}_f(x, y_1, z_k)), \dots, (y_{n_y}, \mathcal{S}_f(x, y_{n_y}, z_k))\}$$
(A.7)

e, sendo assim, os valores $\mathcal{S}_f(x, y, z_k)$ também podem ser escritos como:

$$\mathcal{S}_f(x, y, z_k) = a_3^{j'k}(x)y^3 + a_2^{j'k}(x)y^2 + a_1^{j'k}(x)y + a_0^{j'k}(x)$$
(A.8)

Os coeficientes se referem ao intervalo $[y_{j'}, y_{j'+1}]$ ao qual y pertence, dependem de x, variam para cada z_k , mas independem de z. Substituindo a Equação A.8 na Equação A.6

²Como observamos na Subseção 2.2.1, esta não é a maneira de se calcular o *spline* na prática, mas por meio de algoritmos específicos que o fazem de maneira muito mais eficiente.

e esta na Equação A.5, obtemos

$$\begin{aligned} \mathcal{S}_{f}(x,y,z) &= \left(\sum_{k} \gamma_{3}^{k,k'} \mathcal{S}_{f}(x,y,z_{k})\right) z^{3} + \left(\sum_{k} \gamma_{2}^{k,k'} \mathcal{S}_{f}(x,y,z_{k})\right) z^{2} + \\ &\left(\sum_{k} \gamma_{1}^{k,k'} \mathcal{S}_{f}(x,y,z_{k})\right) z + \left(\sum_{k} \gamma_{0}^{k,k'} \mathcal{S}_{f}(x,y,z_{k})\right) \\ &= \sum_{k} \left(\gamma_{3}^{k,k'} z^{3} + \gamma_{2}^{k,k'} z^{2} + \gamma_{1}^{k,k'} z + \gamma_{0}^{k,k'}\right) \mathcal{S}_{f}(x,y,z_{k}) \\ &= \sum_{k} \left[\left(\gamma_{3}^{k,k'} z^{3} + \gamma_{2}^{k,k'} z^{2} + \gamma_{1}^{k,k'} z + \gamma_{0}^{k,k'}\right) \\ &\left(a_{3}^{j'k}(x)y^{3} + a_{2}^{j'k}(x)y^{2} + a_{1}^{j'k}(x)y + a_{0}^{j'k}(x)) \right] \end{aligned}$$
(A.9)

Novamente, cada coeficiente $a_l^{j'k}(x)$ é combinação linear dos valores $\mathcal{S}_f(x, y_j, z_k)$:

$$a_l^{j'k}(x) = \sum_j \beta_l^{j,j'} \mathcal{S}_f(x, y_j, z_k)$$
(A.10)

Os coeficientes $\beta_l^{j,j'}$ dependem apenas da posição dos nós ao longo da coordenada y. Finalmente, cada $\mathcal{S}_f(\bullet, y_j, z_k)$ é um *spline* cúbico natural sobre os pontos

$$\{(x_0, f_{0jk}), (x_1, f_{1jk}), \dots, (x_{n_x}, f_{n_xjk})\}$$
(A.11)

no qual cada f_{ijk} é o valor da função no nó (x_i, y_j, z_k) . Pelo mesmo raciocínio, podemos escrever

$$\mathcal{S}_f(x, y_j, z_k) = a_3^{i'jk} x^3 + a_2^{i'jk} x^2 + a_1^{i'jk} x + a_0^{i'jk}$$
(A.12)

Os coeficientes se referem ao intervalo $[x_{i'}, x_{i'+1}]$ ao qual x pertence e independem de x, y ou z, mas variam para cada y_j e z_k . Substituindo a Equação A.12 na Equação A.10 e esta na Equação A.9 obtemos

$$S_{f}(x, y, z) = \sum_{k} \left(\gamma_{3}^{k,k'} z^{3} + \gamma_{2}^{k,k'} z^{2} + \gamma_{1}^{k,k'} z + \gamma_{0}^{k,k'} \right) \\ \left(\sum_{j} \beta_{3}^{j,j'} S_{f}(x, y_{j}, z_{k}) y^{3} + \sum_{j} \beta_{2}^{j,j'} S_{f}(x, y_{j}, z_{k}) y^{2} + \sum_{j} \beta_{1}^{j,j'} S_{f}(x, y_{j}, z_{k}) y + \sum_{j} \beta_{0}^{j,j'} S_{f}(x, y_{j}, z_{k}) \right) \\ = \sum_{k} \left(\gamma_{3}^{k,k'} z^{3} + \gamma_{2}^{k,k'} z^{2} + \gamma_{1}^{k,k'} z + \gamma_{0}^{k,k'} \right) \\ \sum_{j} \left(\beta_{3}^{j,j'} y^{3} + \beta_{2}^{j,j'} y^{2} + \beta_{1}^{j,j'} y + \beta_{0}^{j,j'} \right) S_{f}(x, y_{j}, z_{k}) \\ = \sum_{k} \sum_{j} \left(\gamma_{3}^{k,k'} z^{3} + \gamma_{2}^{k,k'} z^{2} + \gamma_{1}^{k,k'} z + \gamma_{0}^{k,k'} \right) \\ \left(\beta_{3}^{j,j'} y^{3} + \beta_{2}^{j,j'} y^{2} + \beta_{1}^{j,j'} y + \beta_{0}^{j,j'} \right) \\ \left(\alpha_{3}^{i'jk} x^{3} + \alpha_{2}^{i'jk} x^{2} + \alpha_{1}^{i'jk} x + \alpha_{0}^{i'jk} \right)$$
(A.13)
Finalmente, escrevendo cada $a_l^{i'jk}$ como combinação linear dos valores f_{ijk} ,

$$a_l^{i'jk} = \sum_i \alpha_l^{i,i'} \mathcal{S}_f(x_i, y_j, z_k) = \sum_i \alpha_l^{i,i'} f_{ijk}$$
(A.14)

e substituindo em A.13:

$$S_{f}(x, y, z) = \sum_{k} \sum_{j} \left(\gamma_{3}^{k,k'} z^{3} + \gamma_{2}^{k,k'} z^{2} + \gamma_{1}^{k,k'} z + \gamma_{0}^{k,k'} \right) \left(\beta_{3}^{j,j'} y^{3} + \beta_{2}^{j,j'} y^{2} + \beta_{1}^{j,j'} y + \beta_{0}^{j,j'} \right) \left(\sum_{i} \alpha_{3}^{i,i'} f_{ijk} x^{3} + \sum_{i} \alpha_{2}^{i,i'} f_{ijk} x^{2} + \sum_{i} \alpha_{1}^{i,i'} f_{ijk} x + \sum_{i} \alpha_{0}^{i,i'} f_{ijk} \right) = \sum_{k} \sum_{j} \left(\gamma_{3}^{k,k'} z^{3} + \gamma_{2}^{k,k'} z^{2} + \gamma_{1}^{k,k'} z + \gamma_{0}^{k,k'} \right) \left(\beta_{3}^{j,j'} y^{3} + \beta_{2}^{j,j'} y^{2} + \beta_{1}^{j,j'} y + \beta_{0}^{j,j'} \right) \sum_{i} \left(\alpha_{3}^{i,i'} x^{3} + \alpha_{2}^{i,i'} x^{2} + \alpha_{1}^{i,i'} x + \alpha_{0}^{i,i'} \right) f_{ijk} = \sum_{k} \sum_{j} \sum_{i} \left(\gamma_{3}^{k,k'} z^{3} + \gamma_{2}^{k,k'} z^{2} + \gamma_{1}^{k,k'} z + \gamma_{0}^{k,k'} \right) \left(\beta_{3}^{j,j'} y^{3} + \beta_{2}^{j,j'} y^{2} + \beta_{1}^{j,j'} y + \beta_{0}^{j,j'} \right) \left(\alpha_{3}^{i,i'} x^{3} + \alpha_{2}^{i,i'} x^{2} + \alpha_{1}^{i,i'} x + \alpha_{0}^{i,i'} \right) f_{ijk}$$
(A.15)

Note que os coeficientes $\alpha_l^{i,i'}$, $\beta_l^{j,j'} \in \gamma_l^{k,k'}$ são justamente os elementos das matrizes \mathbf{M}^{-1} para os nós ao longo das coordenadas $x, y \in z$, respectivamente. A Equação A.15 nos fornece os seguinte resultados:

Proposição 1. A interpolação obtida pelo processo dos splines parciais fornece uma função S_f tal que, para cada sub-paralelepípedo da grade existem coeficientes reais c_{lmn} de modo que se x, y e z pertencem a este sub-paralelepípedo:

$$S_f(x, y, z) = \sum_{l=0}^{3} \sum_{m=0}^{3} \sum_{n=0}^{3} c_{lmn} x^l y^m z^n$$
(A.16)

Demonstração. Pela equação A.15, realizando a distributiva e agrupando os termos em comum, obtemos a expressão desejada. Explicitamente, para o sub-paralelepípedo $[x_{i'}, x_{i'+1}] \times [y_{j'}, y_{j'+1}] \times [z_{k'}, z_{k'+1}]$, o coeficiente do termo $x^l y^m z^n$ é

$$c_{lmn} = \sum_{i} \sum_{j} \sum_{k} f_{ijk} \alpha_l^{i,i'} \beta_m^{j,j'} \gamma_n^{k,k'}$$
(A.17)

ou seja,

$$S_f(x, y, z) = \sum_{l=0}^{3} \sum_{m=0}^{3} \sum_{n=0}^{3} \left(\sum_{i} \sum_{j} \sum_{k} f_{ijk} \alpha_l^{i,i'} \beta_m^{j,j'} \gamma_n^{k,k'} \right) x^l y^m z^n$$
(A.18)

Proposição 2. A interpolação obtida pelo processo dos splines parciais em uma grade retangular é independente da ordem em que as coordenadas são consideradas.

Demonstração. Isso é consequência imediata da simetria das equações A.15 ou A.18. \Box

A continuidade de várias derivadas da função obtida segue da Equação A.18. Como em cada sub-paralelepípedo a função é um polinômio, todas as derivadas são contínuas dentro destes. A descontinuidade da função ou de suas derivadas pode surgir nas faces de dois sub-paralelepípedos adjacentes, já que em cada um destes os coeficientes são distintos. Mostraremos que a continuidade do spline cúbico natural e de suas derivadas garante a continuidade de diversas derivadas parciais do spline tricúbico através das faces dos subparalelepípedos. Para esta análise considere um par de sub-paralelepípedos adjacentes, como mostrado na Figura A.1. Faremos a discussão para uma face com zconstante, mas a generalização para qualquer face é imediata.



Figura A.1: Face dos paralelepípedos considerada no estudo da continuidade das derivadas.

Fixemos (x, y) dentro do retângulo $[x_{i'}, x_{i'+1}] \times [y_{j'}, y_{j'+1}]$ e consideremos S_f como função de z. Como vimos, a função obtida independe da ordem escolhida para as interpolações. Podemos então assumir que estas foram realizadas de modo que o último *spline* foi realizado ao longo da direção z e assim esta função de uma variável é contínua e a sua primeira e segunda derivadas também o são. Em particular, elas são contínuas na face, isto é, para $z = z_{k'+1}$. Assim:

$$\mathcal{S}_{f}^{k'}(x, y, z_{k'+1}) = \mathcal{S}_{f}^{k'+1}(x, y, z_{k'+1})$$
(A.19)
$$\sum_{lmn} \left(\sum_{ijk} f_{ijk} \alpha_{l}^{i,i'} \beta_{m}^{j,j'} \gamma_{n}^{k,k'} \right) x^{l} y^{m} z_{k'+1}^{n} = \sum_{lmn} \left(\sum_{ijk} f_{ijk} \alpha_{l}^{i,i'} \beta_{m}^{j,j'} \gamma_{n}^{k,k'+1} \right) x^{l} y^{m} z_{k'+1}^{n}$$
$$\sum_{lm} \left(\sum_{n=0}^{3} \sum_{ijk} f_{ijk} \alpha_{l}^{i,i'} \beta_{m}^{j,j'} \left(\gamma_{n}^{k,k'} - \gamma_{n}^{k,k'+1} \right) z_{k'+1}^{n} \right) x^{l} y^{m} = 0$$
(A.20)

na qual $\mathcal{S}_{f}^{k'} \in \mathcal{S}_{f}^{k'+1}$ correspondem a
o *spline* calculado com os coeficientes do sub-paralelepípedo inferior e superior, respectivamente. A Equação A.20 corresponde a um polinômio nulo

nas variáveis $x \in y$ e portanto seus coeficientes devem ser nulos:

$$\sum_{n=0}^{3} \sum_{ijk} f_{ijk} \alpha_l^{i,i'} \beta_m^{j,j'} \left(\gamma_n^{k,k'} - \gamma_n^{k,k'+1} \right) z_{k'+1}^n = 0$$
(A.21)

Esta equação corresponde a condições que devem ser satisfeitas pelos elementos $\alpha_l^{i,i'}$, $\beta_m^{j,j'}$ e $\gamma_n^{k,k'}$ para que o *spline* cúbico unidimensional seja contínuo. De maneira análoga, ao explorar a continuidade da derivada e da segunda derivada do *spline* cúbico:

$$\frac{d\mathcal{S}_{f}^{k'}}{dz}(x, y, z_{k'+1}) = \frac{d\mathcal{S}_{f}^{k'+1}}{dz}(x, y, z_{k'+1})$$
$$\frac{d^{2}\mathcal{S}_{f}^{k'}}{dz^{2}}(x, y, z_{k'+1}) = \frac{d^{2}\mathcal{S}_{f}^{k'+1}}{dz^{2}}(x, y, z_{k'+1})$$
(A.22)

obtemos as condições

$$\sum_{n=0}^{3} \sum_{ijk} f_{ijk} \alpha_l^{i,i'} \beta_m^{j,j'} \left(\gamma_n^{k,k'} - \gamma_n^{k,k'+1} \right) n z_{k'+1}^{n-1} = 0$$
(A.23)

$$\sum_{n=0}^{3} \sum_{ijk} f_{ijk} \alpha_l^{i,i'} \beta_m^{j,j'} \left(\gamma_n^{k,k'} - \gamma_n^{k,k'+1} \right) n(n-1) z_{k'+1}^{n-2} = 0$$
(A.24)

As Equações A.21, A.23 e A.24 implicam na continuidade de diversas derivadas parciais do *spline* tricúbico através da face que separa os dois sub-paralelepípedos. Que a própria função é contínua é imediato da Equação A.19. Mostremos que $\frac{\partial^3 S_f}{\partial x \partial z^2}$ é contínua. Esta derivada calculada nos dois sub-paralelepípedos em questão vale:

$$\frac{\partial^{3} \mathcal{S}_{f}^{k'+1}}{\partial x \partial z^{2}}(x, y, z) = \sum_{l=0}^{3} \sum_{m=0}^{3} \sum_{n=0}^{3} \left(\sum_{i} \sum_{j} \sum_{k} f_{ijk} \alpha_{l}^{i,i'} \beta_{m}^{j,j'} \gamma_{n}^{k,k'+1} \right) l x^{l-1} y^{m} n(n-1) z^{n-2}
\frac{\partial^{3} \mathcal{S}_{f}^{k'}}{\partial x \partial z^{2}}(x, y, z) = \sum_{l=0}^{3} \sum_{m=0}^{3} \sum_{n=0}^{3} \left(\sum_{i} \sum_{j} \sum_{k} f_{ijk} \alpha_{l}^{i,i'} \beta_{m}^{j,j'} \gamma_{n}^{k,k'} \right) l x^{l-1} y^{m} n(n-1) z^{n-2}
(A.25)$$

Calculando a sua diferença em z_{k+1} e usando a Equação A.24 obtemos:

$$\frac{\partial^{3} \mathcal{S}_{f}^{k'}}{\partial x \partial z^{2}}(x, y, z_{k+1}) - \frac{\partial^{3} \mathcal{S}_{f}^{k'+1}}{\partial x \partial z^{2}}(x, y, z_{k+1}) = \\
= \sum_{lm} \left(\sum_{n=0}^{3} \sum_{ijk} f_{ijk} \alpha_{l}^{i,i'} \beta_{m}^{j,j'} \gamma_{n}^{k,k'} n(n-1) z_{k'+1}^{n-2} \right) l x^{l-1} y^{m} - \\
\sum_{lm} \left(\sum_{n=0}^{3} \sum_{ijk} f_{ijk} \alpha_{l}^{i,i'} \beta_{m}^{j,j'} \gamma_{n}^{k,k'+1} n(n-1) z_{k'+1}^{n-2} \right) l x^{l-1} y^{m} \\
= \sum_{lm} \left(\sum_{n=0}^{3} \sum_{ijk} f_{ijk} \alpha_{l}^{i,i'} \beta_{m}^{j,j'} \left(\gamma_{n}^{k,k'} - \gamma_{n}^{k,k'+1} \right) n(n-1) z_{k'+1}^{n-2} \right) l x^{l-1} y^{m} \\
= 0 \qquad (A.26)$$

A continuidade através das faces de todas as derivadas com diferenciação em até segunda ordem em cada variável pode ser demonstrada desta maneira. Com isto, chegamos ao seguinte resultado:

Proposição 3. A função S_f obtida pelo processo dos splines parciais sobre uma grade definida na região retangular \mathscr{R} é de classe $C_2^4(\mathscr{R})$, isto é, todas as derivadas em até quarta ordem com não mais que diferenciação em segunda ordem em cada variável são contínuas.

Os resultados acima fornecem uma receita para o cálculo dos coeficientes do *spline* tricúbico. Para cada coordenada, consideramos a matriz \mathbf{M} , Equação A.2, que contém as restrições de continuidade e condições de fronteira do *spline* cúbico natural. Invertemos esta matriz e suas entradas são os elementos $\alpha_l^{i,i'}$, $\beta_m^{j,j'}$ e $\gamma_n^{k,k'}$. Com estes obtemos os coeficientes pela equação A.17. Este processo é muito trabalhoso, principalmente pelo fato de a matriz \mathbf{M} depender dos nós da interpolação, e, portanto, precisa ser invertida para cada grade considerada. Para se realizar o cálculo dos coeficientes, optamos pelo método descrito em [59], que possui forte relação com a interpolação de Hermite [103, 104].

Suponha que temos como dado um dos sub-paralelepípedos da grade e uma função f nele definida, que sabemos ser da forma dada pela equação A.16. Como conhecemos a função, conhecemos seu valor e o valor de suas derivadas nos vários pontos deste sub-paralelepípedo. Em particular, conhecemos o valor de f, $\frac{\partial f}{\partial x}$, $\frac{\partial f}{\partial y}$, $\frac{\partial f}{\partial z}$, $\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y}$, $\frac{\partial^2 f}{\partial y \partial z}$, $\frac{\partial^2 f}{\partial z \partial x}$, $\frac{\partial^2 f}{\partial y \partial z}$, $\frac{\partial^2 f}{\partial z \partial x}$, $\frac{\partial^2 f}{\partial y \partial z}$, $\frac{\partial^2 f}{\partial z \partial x}$, $\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y \partial z}$, $\frac{\partial^2 f}{\partial z \partial x}$, $\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y \partial z}$, $\frac{\partial^2 f}{\partial z \partial x}$, $\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y \partial z}$, $\frac{\partial^2 f}{\partial z \partial x}$, $\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y \partial z}$, $\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y \partial z$

A grande vantagem deste procedimento é que estamos focados em apenas um dos sub-paralelepípedos. Podemos realizar uma transformação linear e transformar este subparalelepípedo no cubo padrão de vértices (0,0,0), (1,0,0), (0,1,0), (0,0,1), (0,1,1), (1,0,1), (1,1,0) e (1,1,1), calcular os coeficientes com relação a este cubo e transformálos de volta para o sub-paralelepípedo em questão³. Assim, a matriz que relaciona os coeficientes (neste cubo padrão) com os valores das derivadas é fixa. Algumas equações

 $^{^{3}}$ Na realidade, isto não é feito na prática. É muito mais fácil armazenar os coeficientes do jeito que foram calculados e, quando for necessário calcular o valor da função, transformar o ponto em questão para o cubo padrão.

que definem este sistema linear são:

$$c_{000} = f(0, 0, 0)$$

$$\sum_{l} c_{l00} = f(1, 0, 0)$$
:
$$\sum_{lmn} c_{lmn} = f(1, 1, 1)$$

$$c_{100} = \frac{\partial f}{\partial x}(0, 0, 0)$$

$$\sum_{i} ic_{i00} = \frac{\partial f}{\partial x}(1, 0, 0)$$
:
$$\sum_{n} c_{10n} = \frac{\partial f}{\partial x}(0, 0, 1)$$
:
(A.27)

Precisamos inverter a matriz que define este sistema linear apenas uma vez e a inversa desta matriz é estudada em [59]. A desvantagem de se realizar o cálculo dos coeficientes desta maneira é que, como não conhecemos a expressão para a função construída pelo processo dos *splines* parciais, devemos calcular as várias derivadas numericamente. Além de custoso, isto pode introduzir erros numéricos no processo.

O fato de ser um processo custoso é irrelevante, já que nos basta calcular os coeficientes uma vez. O tempo de cálculo da função a partir dos coeficientes é que deve ser baixo. Usando um processador da família *Intel Core 2 Quad*, modelo Q6600, com 4 núcleos, frequência de *clock* de 2,4 Gb e cache de 8 MB, usando a grade 16 do estudo da reação $Cl + H_2 \longrightarrow HCl + H^4$ para a realização de 1 000 000 cálculos da interpolação por *splines* parciais foram necessários cerca de 160 minutos, mas apenas cerca de 3 segundos para o cálculo com os coeficientes. A realização do cálculo dos coeficientes demorou 395 minutos.

Em relação ao erro numérico decorrente do cálculo dos coeficientes, observamos que este é desprezível no cálculo da energia e do gradiente. Com a mesma superfície utilizada para o cálculo do tempo computacional, foram calculados a energia e o gradiente em cerca de 100 000 geometrias pelo método dos *splines* parciais e a partir dos coeficientes. Os erros médios quadráticos da energia e das componentes do gradiente foram de apenas $6,1 \cdot 10^{-9}$ hartree e $2,5 \cdot 10^{-5}$ hartree/ a_0 , respectivamente.

Notamos, porém, que para a construção de superfícies de energia potencial nas coor-

 $^{^{4}19\,604}$ pontos, em uma grade $27 \times 27 \times 27$. O número de sub-paralelepípedos é 15552 e o número de coeficientes 995328. Essa quantidade de coeficientes ocupa cerca de 7,6 Mb, uma quantidade insignificante para os computadores modernos.

denadas de Pekeris, a grade considerada não é completamente regular. Como discutido ao longo da tese, esta restrição é relaxada em vários casos. Toda a discussão realizada neste apêndice considera que as grades são completamente regulares. Para chegar à equação A.18, supomos que os coeficientes $\alpha_l^{i,i'}$ independem das grades ao longo de $y \in z$, por exemplo. Se a grade não for regular, isto não é verdade, e a função obtida pelo processo dos *splines* parciais dependerá da ordem dos vários *splines* unidimensionais, podendo não ser sequer contínua!

Apesar deste inconveniente, como os "defeitos" das grades ocorrem apenas para valores baixos das coordenadas, estas pequenas descontinuidades devem ocorrer apenas para energias muito altas, e não foram observadas na maioria dos cálculos. Além disso, como consideramos grades obtidas a partir de partições simétricas nas três coordenadas, os coeficientes $\alpha_l^{i,i'}$, $\beta_m^{j,j'}$ e $\gamma_n^{k,k'}$ são iguais, muitas vezes neutralizando este problema. Observamos apenas uma certa dificuldade para a superfície [H,O,Cl]. A superfície original possui algumas restrições com relação a valores baixos de distâncias internucleares [88], que originam restrições ao longo de diagonais no espaço da coordenadas de Pekeris. O cálculo dos coeficientes para este caso necessitou de um processo um pouco mais demorado, já que as derivadas apresentam grandes descontinuidades nos nós com energias mais altas.

Apêndice B
Gráficos para a reação $O(^1D) + HCl$

A fim de deixar a análise da probabilidade de reação para os vários valores do nível rotacional do HCl mais completa, apresentamos neste apêndice gráficos análogos aos da Figura 4.22, mas para valores maiores de j. A análise destes nos mostra a dificuldade em se determinar uma grade ótima para a interpolação de superfícies de energia potencial mais complexas, como é o caso em questão, [H,O,Cl], bem como o sistema do objetivo deste projeto, [H,S,F].



Figura B.1: Probabilidade de acumulada para as reações $O(^{1}D) + HCl(v = 0, j = 1) \longrightarrow Cl + OH e O(^{1}D) + HCl(v = 0, j = 1) \longrightarrow H + ClO.$



Figura B.2: Probabilidade de acumulada para as reações $O(^{1}D) + HCl(v = 0, j = 2) \longrightarrow Cl + OH e O(^{1}D) + HCl(v = 0, j = 2) \longrightarrow H + ClO.$



Figura B.3: Probabilidade de acumulada para as reações $O(^{1}D) + HCl(v = 0, j = 3) \longrightarrow Cl + OH e O(^{1}D) + HCl(v = 0, j = 3) \longrightarrow H + ClO.$



Figura B.4: Probabilidade de acumulada para as reações $O(^{1}D) + HCl(v = 0, j = 4) \longrightarrow Cl + OH e O(^{1}D) + HCl(v = 0, j = 4) \longrightarrow H + ClO.$



Figura B.5: Probabilidade de acumulada para as reações $O(^{1}D) + HCl(v = 0, j = 5) \longrightarrow Cl + OH e O(^{1}D) + HCl(v = 0, j = 5) \longrightarrow H + ClO.$



Figura B.6: Probabilidade de acumulada para as reações $O(^{1}D) + HCl(v = 0, j = 6) \longrightarrow Cl + OH e O(^{1}D) + HCl(v = 0, j = 6) \longrightarrow H + ClO.$

Apêndice C

Parâmetros da dinâmica para a SEP [H,S,F]

A determinação dos parâmetros para os cálculos de dinâmica quântica para as reação $F + HS \longrightarrow H + SF e F + HS \longrightarrow S + FH$, realizada na Seção 4.2.3, também vale para as outras reações mediadas por esta SEP. Neste apêndice, apresentamos os gráficos correspondentes para as reações H + SF e S + FH. Como nas Figuras 4.27 e 4.28, os parâmetros variados foram a energia máxima na base, E_{max} , o momento angular máximo na base, j_{max} , o número de seções para a propagação da solução, mtr, e o valor máximo do hiper-raio considerado, R_{max} , apresentados nas sub-figuras (a), (b), (c) e (d), respectivamente.



Figura C.1: Testes de convergência para a reação $H + SF \longrightarrow S + FH$.



Figura C.2: Testes de convergência para a reação $H + SF \longrightarrow F + HS$.



Figura C.3: Testes de convergência para a reação $S + FH \longrightarrow F + HS$.



Figura C.4: Testes de convergência para a reação $S + FH \longrightarrow H + SF$.

128

Referências Bibliográficas

- F. T. WALL e R. N. PORTER. "General potential energy function for exchange reactions". J. Chem. Phys. 36, 3256 (1962).
- [2] N. SATHYAMURTHY. "Computational fitting of ab initio potential energy surfaces". *Comput. Phys. Rep.* 3, 1 (1985).
- [3] A. AGUADO e M. PANIAGUA. "A new functional form to obtain analytical potentials of triatomic molecules". J. Chem. Phys. 96, 1265 (1992).
- [4] T. HOLLEBEEK, T.-S. HO e H. RABITZ. "Constructing multidimensional molecular potential energy surfaces from ab initio data". Ann. Rev. Phys. Chem. 50, 537 (1999).
- [5] A. J. C. VARANDAS. "Combined-hyperbolic-inverse-power-representation of potential energy surfaces: a preliminary assessment for H₃ and HO₂". J. Chem. Phys. 138, 054120 (2003).
- [6] R. DAWES, D. L. THOMPSON, Y. GUO, A. F. WAGNER e M. MINKOFF. "Interpolating moving least-squares methods for fitting potential energy surfaces: computing high-density potential energy surface data from low-density ab initio data points". J. Chem. Phys. 126, 184108 (2007).
- [7] D. R. MCLAUGHLIN e D. L. THOMPSON. "Ab initio dynamics: $\text{HeH}^+ + \text{H}_2 \rightarrow$ He + H₃⁺ (C_{2v}) classical trajectories using a quantum mechanical potential-energy surface". J. Chem. Phys. **59**, 4393 (1973).
- [8] N. SATHYAMURTHY e L. M. RAFF. "Quasiclassical trajectory studies using 3D spline interpolation of *ab initio* surfaces". J. Chem. Phys. **63**, 464 (1975).
- [9] N. SATHYAMURTHY, G. E. KELLEHALS e L. M. RAFF. "Quantum mechanical scattering studies using 2D cubic spline interpolation of a potential-energy surface". *J. Chem. Phys.* 64, 2259 (1976).

- [10] N. SATHYAMURTHY, J. W. DUFF, C. STROUD e L. M. RAFF. "On the origin of the dynamical differences on the diatomics-in-molecules and spline-fitted *ab initio* surfaces for the He + H₂⁺ reaction". J. Chem. Phys. 67, 3563 (1977).
- [11] C. STROUD, N. SATHYAMURTHY, R. RAGARAJAN e L. M. RAFF. "Quantum mechanical scattering calculations on a spline-fitted ab initio surface: the He + $H_2^+(v=0,1,2) \rightarrow \text{HeH}^+$ reaction". *Chem. Phys. Lett.* 48, 350 (1977).
- [12] S. CHAPMAN, M. DUPUIS e S. GREEN. "Theoretical three-dimensional potential energy surface for the reaction of Be with HF". *Chem. Phys.* 78, 93 (1983).
- [13] S. K. GRAY e J. S. WRIGHT. "On the spline interpolation of potential energy data". J. Chem. Phys. 68, 2002 (1978).
- [14] J. S. WRIGHT e S. K. GRAY. "Rotated Morse curve-spline potential function for A + BC reaction dynamics: application to (Cl, HBr), (F, H₂) and (H⁺, H₂)". J. Chem. Phys. 69, 67 (1978).
- [15] A. S. COOLIDGE e H. M. JAMES. "On the convergence of the Hylleras variational method". *Phys. Rev.* 51, 855 (1937).
- [16] C. L. PEKERIS. "Ground state of two-electron atom". Phys. Rev. 112, 1649 (1958).
- [17] A. J. C. VARANDAS. "A useful triangular plot of triatomic potential energy surfaces". Chem. Phys. Lett. 138, 455 (1987).
- [18] N. P. MACHARA e B. S. AULT. "Infrared matrix isolation studies of the reactions of F₂ with sulfur and phosphorus bases". J. Mol. Struct. 172, 129 (1988).
- [19] T. D. CRAWFORD, N. A. BURTON e H. F. SCHAEFER III. "Monofluorinated hydrogen sulfide (HSF): a definitive theoretical prediction of the infrared spectrum". *J. Chem. Phys.* 96, 2044 (1992).
- [20] L. ANDREWS, T. C. M. INNIS e Y. HANNACHI. "Photochemistry of hydrogen sulfide-fluorine complexes in solid argon. Infrared spectra of (HSF)(HF) complexes". *J. Phys. Chem.* 96, 4248 (1992).
- [21] J. A. ALTMANN e N. C. HANDY. "Evaluation of the performance of the HCTH exchange-correlation functional using a benchmark of sulfur compounds". *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1, 5529 (1999).
- [22] P. BABINEC e J. LESZCZYNSKI. "The existence of two isomeric forms of monofluorinated hydrogen sulfide: a new theoretical rationale for experimentally observed infrared spectrum". *Pol. J. Chem.* 72, 1630 (1998).

- [23] B. J. FINLAYSON-PITTS e J. N. PITTS, JR. Chemistry of the upper and lower atmosphere. Academic Press (2000).
- [24] R. P. WAYNE. Chemistry of atmospheres. Oxford University Press, terceira edição (2000).
- [25] F. R. ORNELLAS. "Energetics, structures, bonding, and kinetics of the HSCI-HClS system". Theor. Chem. Acc. 103, 469 (2000).
- [26] F. B. C. MACHADO, S. M. RESENDE e F. R. ORNELLAS. "What is so mysterious about the eletronic states of SCI?" Mol. Phys. 100, 699 (2002).
- [27] F. R. ORNELLAS. "Radical SBr: a challenge to spectroscopists?" J. Chem. Phys. 125, 114314 (2006).
- [28] W. HERMOSO e F. R. ORNELLAS. "The electronic states of SeF: a reinterpretation of the chemiluminescent emission of the reaction of selenium with fluorine". J. Chem. Phys. 132, 194316 (2010).
- [29] A. G. DE OLIVEIRA-FILHO e F. R. ORNELLAS. "Electronic structure and spectra of a new molecular species: SI. A theoretical contribution". *Chem. Phys. Lett.* 510, 31 (2011).
- [30] S. M. RESENDE e F. R. ORNELLAS. "Mechanism and kinetics of the reaction between HS and Cl radicals". J. Phys. Chem. A 104, 11934 (2000).
- [31] S. M. RESENDE e F. R. ORNELLAS. "Atmospheric reaction between the HS radical and chlorine". *Chem. Phys. Lett.* **318**, 340 (2000).
- [32] S. M. RESENDE, J. R. PLIEGO e S. VANDRESEN. "Ab initio study of the Cl + H₂S atmospheric reaction: is there a breakdown of the transition state theory?" Mol. Phys. 106, 841 (2008).
- [33] S. L. MIELKE, D. W. SCHWENKE, G. C. SCHATZ, B. C. GARRETT e K. A. PETERSON. "Functional representation for the Born-Oppenheimer diagonal corretion and Born-Huang adiabatic potential energy surfaces for isotopomers of H₃". J. Phys. Chem. A 113, 4479 (2009).
- [34] N. H. MORGON e K. COUTINHO (editores). Métodos de química teórica e modelagem molecular. Editora Livraria da Física, primeira edição (2007).
- [35] T. YONEHARA, K. HANASAKI e K. TAKATSUKA. "Fundamental approaches to nonadiabaticity: toward a chemical theory beyond the Born-Oppenheimer paradigm". *Chem. Rev.* 112, 499 (2012).

- [36] A. SZABO e N. S. OSTLUND. *Modern quantum chemistry*. Dover Publications (1996).
- [37] T. HELGAKER, P. JØRGENSEN e J. OLSEN. Molecular electronic structure theory. Wiley (2000).
- [38] A. D. MCLEAN e B. LIU. "Classification of configurations and the determination of interacting and noninteractiong spaces in configuration interaction". J. Chem. Phys. 58, 1066 (1973).
- [39] H.-J. WERNER e P. J. KNOWLES. "An efficient internally contracted multiconfiguration-reference configuration interaction method". J. Chem. Phys. 89, 5803 (1988).
- [40] P. J. KNOWLES e H.-J. WERNER. "An efficient method for the evaluation of coupling coefficients in configuration interaction calculations". *Chem. Phys. Lett.* 145, 514 (1988).
- [41] P. R. TAYLOR. European summerschool in quantum chemistry, book II, editado por Per-Olof Widmark. University of Lund, sétima edição (2011).
- [42] M. R. A. BLOMBERG e P. E. M. SIEGBAHN. "Singlet and triplet energy surfaces of NiH₂". J. Chem. Phys. 78, 5682 (1983).
- [43] J. C. HOLLADAY. "A smoothest curve approximation". Math. Tables Aids Computation 11, 233 (1957).
- [44] W. CHENEY e D. KINCAID. Numerical mathematics and computing. Thomson-Brooks/Cole, quinta edição (2004).
- [45] J. H. AHLBERG, E. N. NILSON e J. L. WALSH. The theory of splines and their applications. Academic Press (1967).
- [46] D. XIE. Comunicação privada.
- [47] N. SATHYAMURTHY. Comunicação privada.
- [48] E. R. DAVIDSON. "Global topology of triatomic potential surfaces". J. Am. Chem. Soc. 99, 397 (1977).
- [49] G. J. ATCHITY e K. RUEDENBERG. "Perimetric scale-shape coordinates for triatomic molecules". Theor. Chem. Acc. 96, 205 (1997).

- [50] M. KARPLUS, R. N. PORTER e R. D. SHARMA. "Exchange reactions with activation energy. I. Simple barrier potential for (H, H₂)". J. Chem. Phys. 43, 3259 (1965).
- [51] J.-P. GRIVET. "Collinear H + H-H reaction. Computer simulation of quasiclassical trajectories". Am. J. Phys. 62, 1014 (1994).
- [52] A. KUPPERMANN, G. C. SCHATZ e M. BAER. "Quantum mechanical reactive scattering for planar atom plus diatom system. I. Theory". J. Chem. Phys. 65, 4596 (1976).
- [53] G. C. SCHATZ e A. KUPPERMANN. "Quantum mechanical reactive scattering for threedimensional atom plus diatom system. I. Theory". J. Chem. Phys. 65, 4642 (1976).
- [54] W. HU e G. C. SCHATZ. "Theories of reactive scattering". J. Chem. Phys. 125, 132301 (2006).
- [55] G. C. SCHATZ, L. M. HUBBARD, P. S. DARDI e W. H. MILLER. "Coupled channel distorted wave calculations for the three-dimensional H + H₂ reaction". J. Chem. Phys. 81, 231 (1984).
- [56] G. C. SCHATZ. "Quantum reactive scattering using hyperspherical coordinates results for $H + H_2$ and Cl + HCl". *Chemical Physics Letters* **150**, 92 (1988).
- [57] J. Z. H. ZHANG e W. H. MILLER. "Quantum reactive scattering via the S matrix version of the Kohn variational principle: differential and integral cross sections for $D + H_2 \rightarrow HD + H$ ". J. Chem. Phys. **91**, 1528 (1989).
- [58] A. KUPPERMANN. "A useful mapping of triatomic potential energy surfaces". Chem. Phys. Lett. 32, 374 (1975).
- [59] F. LEKIEN e J. MARSDEN. "Tricubic interpolation in three dimensions". Int. J. Numer. Meth. Eng. 63, 455 (2005).
- [60] D. SKOUTERIS, J. F. CASTILLO e D. E. MANOLOPOULOS. "ABC: a quantum reactive scattering program". *Comput. Phys. Commun.* **133**, 128 (2000).
- [61] D. E. MANOLOPOULOS. "An improved log derivative method for inelastic scattering". J. Chem. Phys. 85, 6425 (1986).

- [62] D. SKOUTERIS, H.-J. WERNER, F. J. AOIZ, L. BAÑARES, J. F. CASTILLO, M. MENÉNDES, N. BALUCANI, L. CARTECHINI e P. CASAVECCHIA. "Experimental and theoretical differential cross sections for the reactions Cl + H₂/D₂". J. Chem. Phys. 114, 10662 (2001).
- [63] Molpro, versão 2010.1, um pacote de programas ab initio elaborado por Werner, H.
 -J e Knowles, P. W. e diversos colaboradores.
- [64] H.-J. WERNER e P. J. KNOWLES. "A second order multiconfiguration SCF procedure with optimum convergence". J. Chem. Phys. 62, 5053 (1985).
- [65] P. J. KNOWLES e H.-J. WERNER. "An efficient second-order MC SCF method for long configuration expansions". *Chem. Phys. Lett.* **115**, 259 (1985).
- [66] T. H. DUNNING JR. "Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen". J. Chem. Phys. 90, 1007 (1989).
- [67] D. E. WOON e T. H. DUNNING JR. "Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. The atoms aluminum through argon". J. Chem. Phys. 98, 1358 (1993).
- [68] T. H. DUNNING JR., K. A. PETERSON e A. K. WILSON. "Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. X. The atoms aluminum through argon revisited". J. Chem. Phys. 114, 9244 (2001).
- [69] M. P. DESKEVICH, D. J. NESBITT e H.-J. WERNER. "Dynamically weighted multiconfiguration self-consistent field: multistate calculations for $F + H_2O \rightarrow HF$ + OH reaction paths". J. Chem. Phys. **120**, 7281 (2004).
- [70] J. M. BOWMAN. "The self-consistent-field approach to polyatomic vibration". Acc. Chem. Res. 19, 202 (1986).
- [71] S. CARTER, S. J. CULIK e J. M. BOWMAN. "Vibrational self-consistent field method for many-mode systems: A new approach and application to the vibrations of CO adsorbed on Cu(100)". J. Chem. Phys. 107, 10458 (1997).
- [72] MULTIMODE é um código variacional para o cálculo de energias rotovibracionais de grandes moléculas poliatômicas; escrito por S. Carter, com contribuições de B.J. Braams, J.M. Bowman e N.C. Handy; Refs. (a) S. Carter, S. J. Culik and J. M. Bowman, J. Chem. Phys. 107, 10458 (1997); (b) S. Carter and J. M. Bowman, J. Chem. Phys. 108, 4397 (1998); (c) S. Carter, J. M. Bowman, and N. Handy,

Theoretical Chem. Accnts. **100**, 191 (1998); (d) para documentação on-line, etc. visite www.emory.edu/CHEMISTRY/faculty/bowman/multimode.

- [73] W. BIAN e H.-J. WERNER. "Global *ab initio* potential energy surfaces for the ClH₂ reactive system". J. Chem. Phys. **112**, 220 (2000).
- [74] L. R. PETTEY e R. E. WYATT. "Application of the moving boundary truncation method to reactive scattering: H + H₂, O + H₂, O + HD". J. Phys. Chem. A 112, 13335 (2008).
- [75] F. J. AOIZ, L. BAÑARES, V. J. HERRERO, V. S. RÁBANOS, K. STARK e H.-J. WERNER. "Classical dynamics for the F + H₂ → HF + H reaction on a new *ab initio* potential energy surface. A direct comparison with experiment". *Chem. Phys. Lett.* 223, 215 (1994).
- [76] F. J. AOIZ, L. BAÑARES, V. J. HERRERO, V. S. RÁBANOS, K. STARK e H.-J. WERNER. "The F + HD → DF(H) + H(D) reaction revisited: quasiclassical trajectory study on an *ab initio* potential energy surface and comparison with molecular beam experiments". J. Chem. Phys. **102**, 9248 (1995).
- [77] F. J. AOIZ, L. BAÑARES, V. J. HERRERO, V. S. RÁBANOS, K. STARK, I. TA-NARRO e H.-J. WERNER. "The F + HD reaction: cross sections and rate constants on an *ab initio* potential energy surface". *Chem. Phys. Lett.* **262**, 175 (1996).
- [78] G. C. SCHATZ. "Quasiclassical trajectory studies of H(D) + HF(DF) collisions at 2 eV". J. Chem. Phys. 106, 2277 (1997).
- [79] J. F. CASTILLO, B. HARTKE, H.-J. WERNER, F. J. AOIZ, L. BAÑARES e B. MARTÍNEZ-HAYA. "Quantum mechanical and quasiclassical simulations of molecular beam experiments for the F + H₂ → HF + H reaction on two *ab initio* potential energy surfaces". J. Chem. Phys. **109**, 7224 (1998).
- [80] J. F. CASTILLO e D. E. MANOLOPOULOS. "Quantum mechanical angular distributions for the F + HD reaction". *Faraday Discuss.* **110**, 119 (1998).
- [81] R. T. SKODJE, D. SKOUTERIS, D. E. MANOLOPOULOS, S.-H. LEE, F. DONG e K. LIU. "Observation of a transition state resonance in the integral cross section of the F + HD reaction". J. Chem. Phys. 112, 4536 (2000).
- [82] C. XIAHOU e J. N. L. CONNOR. "A new rainbow: angular scattering of the F + $H_2(v_i = 0, j_i = 0) \rightarrow FH(v_f = 3, j_f = 3) + H$ reaction". J. Phys. Chem. A 113, 15298 (2009).

- [83] D. M. NEUMARK, A. M. WODTKE, G. N. ROBINSON, C. C. HAYDEN, K. SHO-BATAKE, R. K. SPARKS, T. P. SCHAFER e Y. T. LEE. "Molecular beam studies of the F + D₂ and F + HD reactions". J. Chem. Phys. 82, 3067 (1985).
- [84] D. M. NEUMARK, A. M. WODTKE, G. N. ROBINSON, C. C. HAYDEN e Y. T. LEE. "Molecular beam studies of the F + H₂ reaction". J. Chem. Phys. 82, 3045 (1985).
- [85] K. STARK e H.-J. WERNER. "An accurate multireference configuration interaction calculation of the potential energy surface for the $F + H_2 \rightarrow HF + H$ reaction". J. Chem. Phys 104, 6515 (1996).
- [86] S. SKOKOV, K. A. PETERSON e J. M. BOWMAN. "An accurate ab initio HOCl potential energy surface, vibrational and rotational calculations, and comparison with experiment". J. Chem. Phys. 109, 2662 (1998).
- [87] K. A. PETERSON, S. SKOKOV e J. BOWMAN. "A theoretical study of the vibrational energy spectrum of the HOCl/HClO system on an accurate *ab initio* potential energy surface". J. Chem. Phys. **111**, 7446 (1999).
- [88] M. BITTEREROVÁ, J. M. BOWMAN e K. PETERSON. "Quantum scattering calculations of the O(¹D) + HCl reaction using a new *ab initio* potential and extension of *J*-shifting". J. Chem. Phys. **113**, 6186 (2000).
- [89] B. RAMACHANDRAN e K. A. PETERSON. "Potential energy surface for the 3A'' and 3A' electronic states of the O(³P) + HCl system". J. Chem. Phys. **119**, 9590 (2003).
- [90] G. HERZBERG. Molecular spectra and molecular structure I: spectra of diatomic molecules. Van Nostrand Reinhold (1950).
- [91] A. A. RADZIG e B. M. SMIRNOV. Reference data on atoms, molecules, and ions. Springer-Verlag (1985).
- [92] X. YANG e JAMES E. BOGGS. "Ground and valence-excited states of SF: a multireference configuration interaction with single and double excitations+Q study". J. Chem. Phys. 122, 194307 (2005).
- [93] D. FELLER e K. A. PETERSON. "Hydrogen fluoride: a critical comparison of theoretical and experimental results". J. Mol. Struct. 400, 69 (1997).
- [94] K. A. PETERSON. "An accurate global *ab initio* potential energy surface for the $X^{1}A'$ electronic state of HOBr". J. Chem. Phys. **113**, 4598 (2000).

- [95] A. G. S. DE OLIVEIRA-FILHO, Y. A. AOTO e F. R. ORNELLAS. "Full-dimensional analytical *ab initio* energy surface of the ground state of HOI". J. Chem. Phys. 135, 044308 (2011).
- [96] F. A. HAMPRECHT, A. J. COHEN, D. J. TOZER e N. C. HANDY. "Development and assessment of new exchange-correlation functionals". J. Chem. Phys. 109, 6264 (1998).
- [97] S. M. RESENDE e F. R. ORNELLAS. "Radiative and predissociative lifetimes of the A²Σ⁺ state (v' = 0, 1) of SH and SD: a highly correlated theoretical investigation". J. Chem. Phys. **115**, 2178 (2001).
- [98] D. A. RAMSAY. "Absorption spectra of SH and SD produced by flash photolysis of H₂S and D₂S". J. Chem. Phys. 20, 1920 (1952).
- [99] R. R. REDDY e A. S. R. REDDY. "Dissociation energies of SO⁺, SF and PBr". J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 35, 167 (1986).
- [100] L. MOURET, J.-M. LAUNAY, M. TERAO-DUNSEATH e K. DUNSEATH. "Timedependent quantum dynamical study of $C(^{1}D) + H_{2} \rightarrow CH + H$ and $S(^{1}D) + H_{2}$ $\rightarrow SH + H$ reactive collisions". *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6, 4105 (2004).
- [101] T. S. CHU, H. ZHANG, S. P. YUAN, A. P. FU, H. Z. SI, F. H. TIAN e Y. B. DUAN. "A comparative study of the H + FO (v = 0, j = 0) \rightarrow (OH + F)/(HF + O) reaction from QM and QCT methods". J. Phys. Chem. A **113**, 3470 (2009).
- [102] M. JORFI e P. HONVAULT. "State-to-state quantum reactive scattering calculations and rate constant for nitrogen atoms in collision with NO radicals at low temperatures". J. Phys. Chem. A 113, 10648 (2009).
- [103] P. LANCASTER e K. ŠALKAUSKAS. Curve and surface fitting: an introduction. Academic Press (1986).
- [104] B. D. BOJANOV, H. A. HAKOPIAN e A. A. SAHAKIAN (editores). Spline functions and multivariate interpolations. Editora Livraria da Física (1993).
- [105] R.-H. WANG (editor). Multivariate spline functions and their applications. Kluwer Academic Press and Science Press (2001).

Súmula curricular

Dados pessoais

Nome: Yuri Alexandre Aoto; Local e data de nascimento: São Paulo, 7 de junho de 1986.

Educação formal

- Ensino médio: Escola Técnica Estadual Getúlio Vargas, São Paulo, 2001 2003;
- Ensino técnico: Curso técnico em Química Escola Técnica Estadual Getúlio Vargas, São Paulo, 2002 2003;
- Graduação: Bacharelado em Química Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004 2008;
 - Iniciação científica: Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares, São Paulo, 2004 - 2005. "Caracterização de poliacrilonitrila por análise térmica". Orientação: Dra. Claudia Giovedi. Bolsa do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico;
 - Iniciação científica: Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006 2008. "A superfície de energia potencial [H,S₂,Cl]". Orientação: Prof. Dr. Fernando Rei Ornellas. Bolsa do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico.
- Graduação: Bacharelado em Matemática Instituto de Matemática e Estatística, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009 - 2013;
 - Iniciação científica: Instituto de Matemática e Estatística, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012 - 2013. "Construção e propriedades do espaço de estados da teoria da estrutura eletrônica". Orientação: Prof. Dr. João Carlos Alves Barata.

 Pós-graduação: Doutorado em Química - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008 - 2013. "Construção da superfície de energia potencial global para o sistema [H,S,F]". Orientação: Prof. Dr. Fernando Rei Ornellas. Bolsa do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico.

Formação complementar

- Vibros I Curso de Espectroscopia Vibracional "Prof. Oswaldo Sala". Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 2006;
- 6th MOLCAS Workshop. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 2010;
- European Summerschool in Quantum Chemistry 2011. Hotel Torre Normanna, Sicília, Itália, 2011.

Participação em congressos científicos

- 13º Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP. "Caracterização de poliacrilonitrila por análise térmica". São Carlos, Brasil. 2005;
- XIV Simpósio Brasileiro de Química Teórica. "Caracterização do dímero HOCl-H₂O". Poços de Caldas, Brasil. 2007;
- 15º Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP. "Explorando espécies químicas novas na superfície de energia potencial [H,S,Br]". São Carlos, Brasil. 2007;
- 31^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. "A superfície de energia potencial [H,S₂,Cl]". Águas de Lindóia, Brasil. 2008;
- 16º Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP. "Caracterização teórica da espécie HS₂Cl e seus isômeros". São Paulo, Brasil. 2008;
- 32^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. "Novos estados eletrônicos do radical CNN: uma descrição MRCI". Fortaleza, Brasil. 2009;
- I Encontro da Pós-Graduação do Instituto de Química USP. "Novos estados eletrônicos do radical CNN: uma descrição MRCI". São Paulo, Brasil. 2009;
- XV Simpósio Brasileiro de Química Teórica. "Aspectos estruturais e termoquímicos do estado fundamental do radical diazocarbeno". Poços de Caldas, Brasil. 2009;

- II Encontro da Pós-Graduação do Instituto de Química USP. São Paulo, Brasil. 2010;
- 33^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. "Colisões elásticas de enxofre com hidrogênio e halogênios". Águas de Lindóia, Brasil. 2010;
- III Encontro da Pós-Graduação do Instituto de Química USP. "Colisões elásticas de enxofre com hidrogênio e halogênios". São Paulo, Brasil. 2011;
- XVI Simpósio Brasileiro de Química Teórica. "The metastable BrO²⁺ and NBr²⁺ molecules". Ouro Preto, Brasil. 2011;
- 8th Workshop in Computational Chemistry and Molecular Spectroscopy. "The use of Pekeris coordinates in the construction of potential energy surfaces". Punta de Tralca, Chile. 2012.

Artigos publicados em periódicos científicos

- Y.A. Aoto and F.R. Ornellas, "Predicting new molecular species of potential interest to atmospheric chemistry: the isomers HSBr and HBrS", *J. Phys. Chem. A* **111**, 521–525 (2007);
- A.G.S. de Oliveira-Filho, Y.A. Aoto and F.R. Ornellas, "New molecular species of potential interest to atmospheric chemistry: isomers on the [H,S₂,Br] potential energy surface", *J. Phys. Chem. A* **113**, 1397–1402 (2009);
- Y.A. Aoto, A.G.S. de Oliveira-Filho and F.R. Ornellas, "Isomers on the [H,S₂,Cl] potential energy surface: a high level investigation", *J. Mol. Struct.* **902**, 90–95 (2009);
- T.V. Alves, Y.A. Aoto and F.R Ornellas, "Structural and spectroscopic properties of the diazocarbene radical (CNN) and its ions CNN⁺ and CNN⁻: a high-level theoretical investigation", *Mol. Phys.* **108**, 2061-2071 (2010);
- Y.A. Aoto, A.G.S. de Oliveira-Filho, K. Franzreb and F.R. Ornellas, "Metastable BrO²⁺ and NBr²⁺ molecules in the gas phase", *J. Chem. Phys.* **134**, 104303 (2011);
- A.G.S. de Oliveira-Filho, Y.A Aoto and F.R. Ornellas, "Full-dimensional analytical *ab initio* potential energy surface of the ground state of HOI", *J. Chem. Phys.* 135, 044308 (2011).